

Verfahren zur Herstellung von Dialdehyden und/oder ethylenisch ungesättigten Monoaldehyden durch Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialdehyden und/oder ethylenisch ungesättigten Monoaldehyden

10 durch Hydroformylierung wenigstens einer Verbindung mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart eines Katalysators, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Pnicogenliganden umfasst.

15

Ethylenisch ungesättigte Monoaldehyde ("Enale") und Dialdehyde sind großtechnisch wichtige Zwischenprodukte. So lässt sich die Aldehyd-Gruppe leicht in eine Vielzahl anderer funktioneller Gruppen wie Amino-, Hydroxy-, Carboxygruppe etc. überführen. Ausgehend von Enalen erhält man so eine Vielzahl von auf anderen Synthesewegen schwer zugänglichen Verbindungen, die sich als bifunktionelle Synthesebausteine für Folgeumsetzungen eignen. Dialdehyde und die aus ihnen erhältlichen Diole, Diamine und Dicarbonsäuren eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen, z. B. 25 zur Herstellung von Polyester und Polyamiden sowie als Vernetzungsmittel für Polymere.

Es ist prinzipiell bekannt, Enale und Dialdehyde durch Hydroformylierung (Oxo-Synthese) von Verbindungen mit mindestens zwei 30 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen herzustellen. Dabei werden die ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas) in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators umgesetzt. Bei der Hydroformylierung von mehrfach ungesättigten Verbindungen kann es je nach Ort der Anlagerung der CO-Moleküle an die Doppelbindungen zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde kommen. Zusätzlich kann es bei der Hydroformylierung von Diolefinen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen bzw. von drei- und mehrfach ungesättigten Verbindungen zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen. Aufgrund der großen technischen Bedeutung linearer ethylenisch ungesättigter Monaldehyde, 40 insbesondere mit endständiger Doppelbindung und Aldehydfunktion (α,ω -Enale) sowie von linearen Dialdehyden (α,ω -Dialdehyden) besteht ein Bedarf an Hydroformylierungskatalysatoren, die ausgehend von α,ω -ethylenisch ungesättigten Verbindungen (wie α,ω -

45

Dioelfinen) hohe Ausbeuten an α,ω -Enalen und/oder α,ω -Dialdehyden liefern. Derartige Katalysatoren werden im Rahmen dieser Erfindung als Katalysatoren mit hoher Selektivität bezeichnet.

5 Eine weitere Forderung, die an Hydroformylierungskatalysatoren gestellt wird, ist eine gute Stabilität, sowohl unter den Hydroformylierungsbedingungen als auch bei der Aufarbeitung, da Katalysatorverluste sich in hohem Maße negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirken. Des Weiteren sollen Katalysatoren für die Hydroformylierung mehrfach ethylenisch ungesättigter Verbindungen sich durch eine hohe Aktivität bei möglichst geringen Temperaturen und möglichst geringen Reaktionsdrücken auszeichnen, um unerwünschte Nebenreaktionen, wie z. B. die Aldolreaktion, zu vermeiden.

15 WO 95/30680 und van Leeuwen et al., *Organometallics* **14**, 3081 (1995) beschreiben Chelatphosphine mit Xanthen-Rückgrat, deren Anwendung bei der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung endständiger Olefine zu hohen n-Selektivitäten führt. Bei den zur 20 Hydroformylierung geeigneten ungesättigten Verbindungen werden auch Diolefine aufgeführt.

Van der Slot et al., *Organometallics* **19**, 2504 (2000) beschreiben die Synthese von Phosphordiamid-Chelatliganden mit Bisphenol-25 oder Xanthen-Rückgrat, deren Diamid-Einheit durch Biuret-Gruppen gebildet wird, sowie die katalytischen Eigenschaften der Rhodium-Komplexe dieser Verbindungen bei der Hydroformylierung.

Die WO 00/56451 betrifft am Phosphoratom unter anderem mit Pyr-30 rolderivaten substituierte, cyclische Oxaphosphorine und die Verwendung dieser als Liganden in Katalysatoren zur Hydroformylierung.

Die WO 01/58589 beschreibt Verbindungen des Phosphors, Arsens und 35 des Antimons, basierend auf Diaryl-anellierte Bi-cyclo[2.2.2]-Grundkörpern und Katalysatoren, die diese als Liganden enthalten.

Die DE-A-100 23 471 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung 40 unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der wenigstens einen Phosphinliganden umfasst, der zwei Triarylphosphingruppen aufweist, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylphosphingruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 45 5- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist. Dabei können die Phosphoratome

als weitere Substituenten unter anderem auch Hetarylgruppen aufweisen.

Die DE-A-100 46 026 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, 5 bei dem man als Katalysator einen Komplex auf Basis einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden einsetzt, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb- Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst aufweist.

10

US-A 5,710,344 betrifft die Hydroformylierung von Olefinen mittels Rhodiumkatalysatoren, die mit Chelatphosphordiamidit-Liganden mit Bisphenol- oder Bisnaphthol-Rückgrat und deren Phosphoratome unsubstituierte Pyrrolyl-, Imidazolyl- oder Indolylgruppen tragen können, modifiziert sind. Als Olefin wird u. a. 1,3-Butadien eingesetzt.

A. M. Trzeciak und J. J. Ziolkowski beschreiben in J. Organomet. Chem., 464 (1994), 107 - 111 die selektive Hydroformylierung von 20 1,5-Hexadien und 1,7-Octadien in Gegenwart der Katalysatorsysteme Rh(acac)(P(OC₆H₅)₃)₂/P(OC₆H₅)₃ beziehungsweise Rh(acac)(CO)(P(C₆H₅)₃)/P(C₆H₅)₃. Dabei wird die Bildung einer Vielzahl isomerer Mono- und Dialdehyde beobachtet. Die n-Selektivität dieser Katalysatorsysteme ist zur gezielten Herstellung von α,ω -25 Enalen bzw.-Dialdehyden unzureichend.

C. Botteghi et al. beschreiben in J. Mol. Catal. A: Chem 2001, 175, 17-25 die Herstellung von langkettigen linearen Dialdehyden durch Hydroformylierung von α,ω -Dienen oder ω -Vinylaldehydacetaten. 30 Die Selektivität bezüglich linearer α,ω -Dialdehyde ist bei Verwendung von Standard-Katalysatorsystemen wie Rh(CO)₂(acac), Rh(CO)₂(acac)P(C₆H₅)₃ oder Rh(CO)₂(acac)P(OC₆H₅)₃ gering. Bei Einsatz eines in situ aus RhH(CO)(P(C₆H₅)₃)₃/Xantphos gebildeten Komplexes als katalytischen Prekursors erzielt man einen hohen 35 α,ω -Diolefin-Umsatz und einen hohen Anteil an linearem Dialdehyd. Nachteilig an diesem Katalysatorsystem sind die sehr langen Reaktionszeiten und die hohen erforderlichen Katalysatoreinsatzmen- gen.

40 Die WO 03/018192 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz eines Katalysatorkomplexes, der als Liganden wenigstens eine Pyrrolphosphorverbindung aufweist, bei der eine substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem intergrierte Pyrrolgruppe über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem 45 Phosphoratom verknüpft ist.

Die unveröffentlichte internationale Anmeldung PCT/EP 03/01245 beschreibt Phosphorchelatverbindungen, bei denen an die beiden Phosphoratome jeweils drei Stickstoffatome kovalent gebunden sind, die selbst Teil eines aromatischen Ringsystems sind, und deren Einsatz als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren.

Die WO 02/083695 beschreibt u. A. ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer Pnicogenchelatverbindung als Liganden umfasst. Diese Liganden weisen zwei Pnicogenatome enthaltende Gruppen auf, welche über ein Xanthen-artiges oder Triptycen-artiges Molekülgerüst miteinander verbunden sind und wobei an jedes Pnicogenatom mindestens eine Pyrrolgruppe über deren Stickstoffatom kovalent gebunden ist. Als zur Hydroformylierung geeignete Olefine werden neben einer Vielzahl weiterer auch ganz allgemein Di- oder Polyene genannt. Ausführungsbeispiele mit diesen Olefinen sind nicht enthalten.

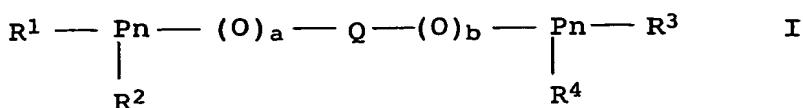
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen unter möglichst milden Druck- und/oder Temperaturbedingungen bei kurzen Reaktionszeiten und/oder Katalysatorbeladungen zur Verfügung zu stellen. Dabei soll bei der Hydroformylierung von Diolefinen vorzugsweise ein möglichst hoher Anteil an α,ω -Dialdehyden und/oder α,ω -Enalen bei gutem Umsatz erzielt werden (hohe n-Selektivität). Die Isomerisierung von im molekulenthaltenen ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen soll möglichst vermieden werden. Insbesondere sollen auch die Katalysatorstandzeiten hoch sein.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Hydroformylierung gelöst wird, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Pnicogenchelatliganden einsetzt, der zwei Pnicogenatome enthaltende Gruppen aufweist, welche über ein Xanthen-artiges oder Triptycen-artiges Molekülgerüst miteinander verbunden sind und wobei an jedes Pnicogenatom mindestens eine Pyrrolgruppe über deren Stickstoffatom kovalent gebunden ist.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Dialdehyden und/oder ethylenisch ungesättigten Monoaldehyden durch Umsetzung wenigstens einer Verbindung mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe

mit wenigstens einem Liganden umfasst, der ausgewählt ist unter Pnicogenchelatverbindungen der allgemeinen Formel I,

5

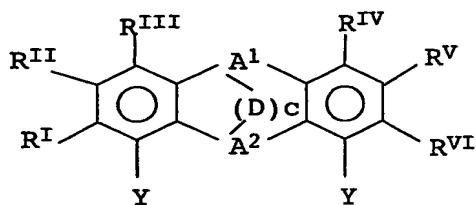


worin

10

Q eine Brückengruppe der Formel

15



ist,

20

worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei

25

R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

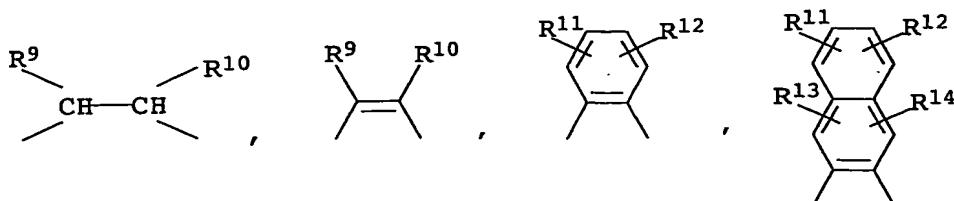
30

R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

35

D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen

40



ist, in denen

45

R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylengruppe verbunden sind,

5

R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkyl-NE¹E²E³X⁻, Acyl oder Nitro stehen,

10

c 0 oder 1 ist, (wenn c für 0 steht, liegt keine direkte Bindung zwischen A¹ und A² vor)

Y eine chemische Bindung darstellt,

15

R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V und R^{VI} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO-M⁺, SO₃R^f, SO₃M⁺, NE¹E², NE¹E²E³X⁻, Alkyl-NE¹E²E³X⁻, OR^f, SR^f, (CHR^gCH₂O)_xR^f, (CH₂N(E¹))_xR^f,

20 (CH₂CH₂N(E¹))_xR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

25 R^f, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

30

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

35 x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,

oder

40 zwei benachbarte Reste, ausgewählt unter R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V und R^{VI} zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen,

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten

45

Pn für ein Pnicogenatom ausgewählt aus den Elementen Phosphor, Arsen oder Antimon steht,

und

5

R¹, R², R³, R⁴ unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetaryloxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder eine NE¹E²-Gruppe stehen, mit der Maßgabe, dass R¹ und R³ über das Stickstoff-

10

atom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppen sind

oder worin R¹ gemeinsam mit R² und/oder R³ gemeinsam mit R⁴ eine zweibindige Gruppe E der Formel,

15

Py-I-W

bildet, worin

20

Py eine Pyrrolgruppe ist, die über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebunden ist,

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b, NR^c, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkylen oder CR^hRⁱ steht,

25

W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht,

und

30

R^h und Rⁱ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

35

oder worin R¹ gemeinsam mit R² und/oder R³ gemeinsam mit R⁴ eine über die Stickstoffatome an das Pnicogenatom Pn gebundene Bispyrrolgruppe der Formel

Py-I-Py

40

bildet.

In einer speziellen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, 45 unter Isolierung der gebildeten ungesättigten Monoaldehyde.

Für den Zweck der Erläuterung der vorliegenden Erfindung versteht man unter dem Ausdruck "Anteil an linearem Dialdehyd" (beide Doppelbindungen endständig hydroformyliert) den Anteil an gebildetem n,n-Dialdehyd bezogen auf die Summe der gebildeten n,n-, n,iso- 5 und iso,iso-Dialdehyde. Der n-Anteil berechnet sich somit nach der folgenden Gleichung:

$$n\text{-Anteil} = \frac{\text{Anteil an gebildetem n,n-Dialdehyd}}{\text{Summe aller gebildeten Dialdehyde}}$$

10

$$\text{Summe aller Dialdehyde} = \text{Anteil an n,n-Dialdehyd} + \\ \text{Anteil an n,iso-Dialdehyd} + \\ \text{Anteil an iso,iso-Dialdehyd}$$

15

Für den Zweck der Erläuterung der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen.

20 Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugterweise C₁-C₁₂-Alkyl-, besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl,

30 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, Nonyl, Decyl.

35 Der Ausdruck „Alkyl“ umfasst auch substituierte Alkylgruppen, welche im allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE¹E², NE¹E²E³⁺, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H und Sulfonat, tragen können.

40

Der Ausdruck „Alkylen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung steht für geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

45 Der Ausdruck „Cycloalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C₅- bis C₇-Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl,

Cyclohexyl oder Cycloheptyl, die im Falle einer Substitution, im allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy und Halogen, tragen können.

5

Der Ausdruck „Heterocycloalkyl“ im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den 10 Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^f , COO-M^+ und NE^1E^2 , bevorzugt 15 Alkyl, tragen können. Beispielsweise für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranyl, Tetra-20 hydropyran, Dioxanyl genannt.

Der Ausdruck „Aryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Arylgruppen, und steht vorzugsweise für Phenyl, Tollyl, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenlyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthacenyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, 30 Trifluormethyl, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Nitro, Cyano oder Halogen, tragen können.

Der Ausdruck „Hetaryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische Gruppen, vorzugsweise die Gruppen Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, sowie die Untergruppe der „Pyrrolgruppe“, wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer Substitution im allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, 40 Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

Der Ausdruck „Pyrrolgruppe“ steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für eine Reihe unsubstituierter oder substituierter, heterocycloaromatischer Gruppen, die strukturell vom Pyrrolgrundgerüst abgeleitet sind und ein pyrrolisches Stickstoffatom im Heterocyclus enthalten, das kovalent mit anderen Atomen,

10

beispielsweise einem Pnicogenatom, verknüpft werden kann. Der Ausdruck „Pyrrolgruppe“ umfasst somit die unsubstituierten oder substituierten Gruppen Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, die im Falle einer Substitution im allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

10

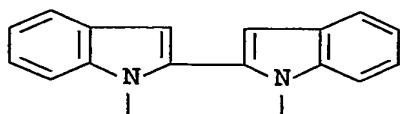
Dementsprechend umfasst der Ausdruck „Bispyrrolgruppe“ im Sinne der vorliegenden Erfindung zweibindige Gruppen der Formel

Py-I-Py,

15

die zwei durch direkte chemische Bindung oder Alkylen-, Oxa-, Thio-, Imino-, Silyl oder Alkyliminogruppen vermittelte Verknüpfung, verbundene Pyrrolgruppen enthalten, wie die Bisindoldiyl-Gruppe der Formel

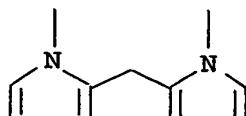
20



25

als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei direkt verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Indolyl, enthält, oder die Bispyrroldiyl-methan-Gruppe der Formel

30



35 als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei über eine Methylengruppe verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Pyrrolyl, enthält. Wie die Pyrrolgruppen können auch die Bispyrrolgruppen unsubstituiert oder substituiert sein und im Falle einer Substitution pro Pyrrolgruppeneinheit im Allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen, wobei bei diesen Angaben zur Anzahl möglicher Substituenten die Verknüpfung der Pyrrolgruppeneinheiten durch direkte chemische Bindung oder durch die mittels der vorstehend genannten Gruppen vermittelte Verknüpfung nicht als Substitution betrachtet wird.

11

Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder 5 eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

Die obigen Erläuterungen zu den Ausdrücken „Alkyl“, „Cycloalkyl“, 10 „Aryl“, „Heterocycloalkyl“ und „Hetaryl“ gelten entsprechend für die Ausdrücke „Alkoxy“, „Cycloalkoxy“, „Aryloxy“, „Heterocycloalkoxy“ und „Hetarylxy“.

Der Ausdruck „Acyl“ steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für 15 Alkanoyl- oder Aroylgruppen mit im Allgemeinen 2 bis 11, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise für die Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

20 Die Gruppen NE¹E² und NE⁴E⁵ stehen vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-t.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino oder N,N-Diphenylamino.

25 Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

M⁺ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil 30 eines mehrwertigen Kations. Das Kation M⁺ dient lediglich als Gegenion zur Neutralisation negativ geladener Substituentengruppen, wie der COO⁻ oder der Sulfonat-Gruppe und kann im Prinzip beliebig gewählt werden. Vorzugsweise werden deshalb Alkalimetall-, insbesondere Na⁺-, K⁺-, Li⁺-Ionen oder Onium-Ionen, wie Ammonium-, 35 Mono-, Di-, Tri-, Tetraalkylammonium-, Phosphonium-, Tetraalkylphosphonium oder Tetraarylphosphonium-Ionen verwendet.

Entsprechendes gilt für das Anionäquivalent X⁻, das lediglich als Gegenion positiv geladener Substituentengruppen, wie den 40 Ammoniumgruppen, dient und beliebig gewählt werden kann unter einwertigen Anionen und den einer negativen Einfachladung entsprechenden Anteilen eines mehrwertigen Anions, wobei im Allgemeinen Halogenid-Ionen X⁻ bevorzugt sind, insbesondere Chlorid und Bromid.

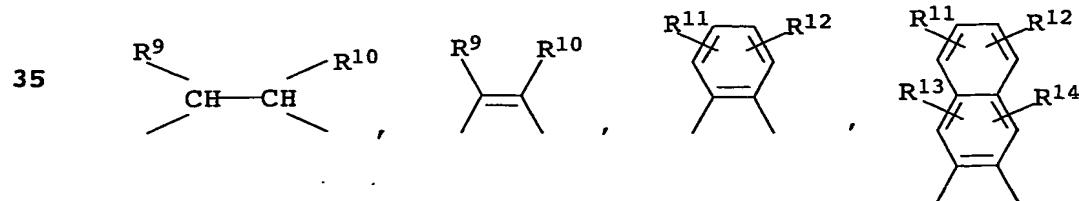
Die Werte für x stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 3 bis 120.

Kondensierte Ringsysteme können durch Anellierung verknüpfte (an-
5 kondensierte) aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbin-
dungen sein. Kondensierte Ringsysteme bestehen aus zwei, drei
oder mehr als drei Ringen. Je nach der Verknüpfungsart unter-
scheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer ortho-
Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils
10 eine Kante, bzw. zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellie-
rung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Ringen angehört.
Bevorzugt unter den kondensierten Ringsystemen sind ortho-konden-
sierte Ringsysteme.

15 Y stellt eine chemische Bindung, also den Anknüpfungspunkt der
Brückengruppe Q an die Gruppen -O-, oder im Falle wenn a und/oder
b gleich 0 ist, an die Gruppen PnR^1R^2 bzw. PnR^3R^4 dar.

In der Brückengruppe Q können die Gruppen A¹ und A² im Allgemeinen
20 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR^dR^e stehen,
wobei die Substituenten R^a, R^b und R^c im Allgemeinen unabhängig
voneinander die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hetero-
cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl haben können, wohingegen die Grup-
pen R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl,
25 Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die
Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe
R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare
Brückengruppe D bilden können.

30 D ist eine zweibindige Brückengruppe, die im Allgemeinen ausge-
wählt ist aus den Gruppen

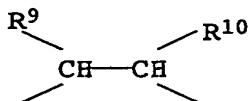


40 in denen R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl,
Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat
oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃-C₄-Alkylengruppe
verbunden sind und R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für
Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl,
45 COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alky-
len-NE¹E²E³+X⁻, Aryl oder Nitro stehen können. Vorzugsweise stehen
die Gruppen R⁹ und R¹⁰ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder

Carboxylat und die Gruppen R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxylat, Sulfonat oder C₆-C₁₄-Aryl. Besonders bevorzugt stehen R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ für Wasserstoff. Für den Einsatz in einem wässrigen Reaktionsmedium sind solche Pnicogenchelatverbindungen bevorzugt, in denen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 der Gruppen R¹¹, R¹², R¹³ und/oder R¹⁴ für eine COO-Me⁺, eine SO₃-M⁺ oder eine NE¹E²E³+X⁻-Gruppe stehen, wobei M⁺ und X⁻ die vorstehend genannte Bedeutung haben.

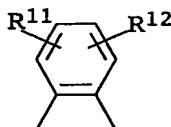
Besonders bevorzugte Brückengruppen D sind die Ethylengruppe

15



und die 1,2-Phenylengruppe

20



25

Wenn R^d mit einer weiteren Gruppe R^d oder R^e mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bildet, dann ist der Index c in diesem Falle gleich 1.

30 Bevorzugte Brückengruppen Q sind außer denen mit Triptycen-artigem Kohlenstoffgerüst solche, in denen der Index c für 0 steht und die Gruppen A¹ und A² ausgewählt sind aus den Gruppen O, S und CR^dR^e, insbesondere unter O, S, der Methylengruppe (R^d = R^e = H), der Dimethylmethylengruppe (R^d = R^e = CH₃), Diethylmethylengruppe 35 (R^d = R^e = C₂H₅), der Di-n-propyl-methylengruppe (R^d = R^e = n-Propyl) oder der Di-n-butylmethylengruppe (R^d = R^e = n-Butyl). Insbesondere sind solche Brückengruppen Q bevorzugt, in denen A¹ von A² verschieden ist, wobei A¹ bevorzugt eine CR^dR^e-Gruppe und A² bevorzugt eine O- oder S-Gruppe, besonders bevorzugt eine Oxa-40 gruppe O ist.

Besonders bevorzugte Brückengruppen Q sind somit solche, die aus einem Triptycen-artigen oder Xanthen-artigen (A¹: CR^dR^e, A²: O) Gerüst aufgebaut sind.

45

Die Substituenten R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V und R^{VI} sind vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Hetero-

cycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} für Wasserstoff. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Vorzugsweise sind R^I und R^{VI} ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^{II} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Vorzugsweise sind R^{II} und R^V ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{III} , R^{IV} und R^{VI} für Wasserstoff.

Wenn zwei benachbarte Reste, ausgewählt unter R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} für ein ankondensiertes, also anelliertes, Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, $COOR^f$, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring insgesamt 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

Ist der Einsatz der erfindungsgemäß eingesetzten Pnicogenchelatverbindungen in einem wässrigen Hydroformylierungsmedium vorgesehen, steht wenigstens einer der Reste R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und/oder R^{VI} für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel bei der Komplexbildung mit einem Gruppe VIII Metall wasserlösliche Pnicogenchelatkomplexe resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Alkylen- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_xR^f$ oder $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^f$, worin R^f , E^1 , E^2 , E^3 , R^g , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Brückengruppe Q ist über die chemische Bindung Y entweder direkt oder über eine Oxagruppe O mit den Gruppen PnR^1R^2 bzw. PnR^3R^4 verbunden.

Pn steht für ein Atom aus der Pnicogengruppe, ausgewählt aus Phosphor, Arsen oder Antimon. Besonders bevorzugt steht Pn für Phosphor.

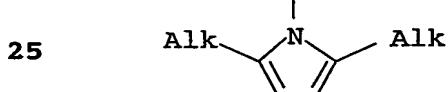
Die einzelnen Pnicogenatome Pn der erfindungsgemäß eingesetzten Pnicogenchelatverbindungen sind jeweils über zwei kovalente

15

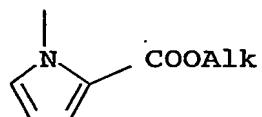
Bindungen mit zwei Substituenten R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 verbunden, wobei die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetarylloxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder 5 eine NE^1E^2 -Gruppe stehen können, mit der Maßgabe, dass R^1 und R^3 über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppen sind. Vorteilhaft stehen auch die Substituenten R^2 und/oder R^4 für über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppen. Weiterhin vorteilhaft 10 kann der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 und/oder der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 eine über die pyrrolischen Stickstoffatome an das Pnicogenatom Pn gebundene Bispyrrolgruppe bilden.

15 Die Bedeutung der einzelnen im vorstehenden Absatz genannten Ausdrücke entspricht der eingangs gegebenen Definition.

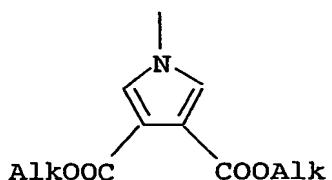
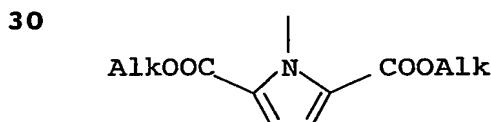
In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, in 20 dem die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formeln I.a bis I.k:



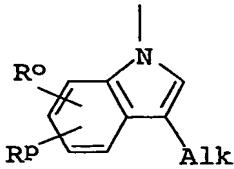
(I.a)



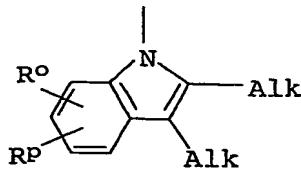
(I.b)



(I.e)

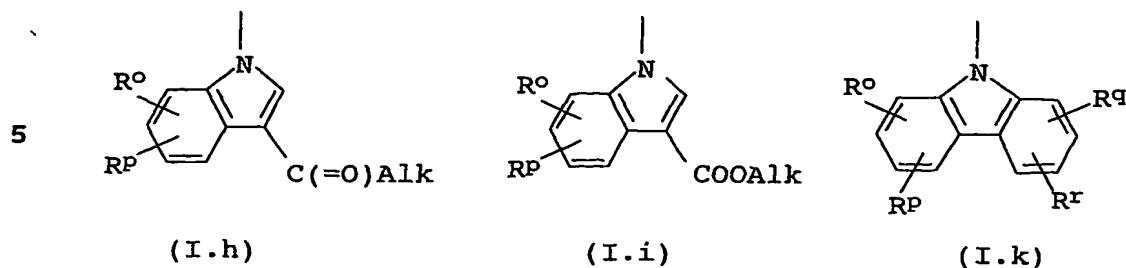


(I.f)



(I.g)

16



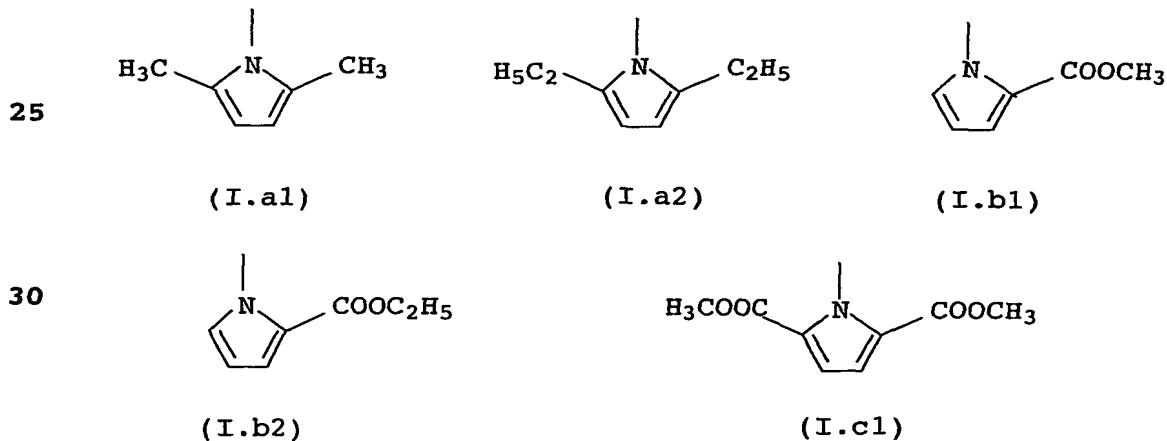
10

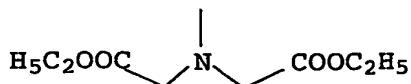
worin

Alk eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist und

15 R^O, R^P, R^Q und R^F unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder Carboxyl stehen.

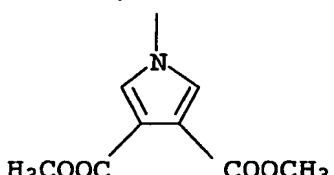
20 Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte Pyrrolgruppen aufgelistet:



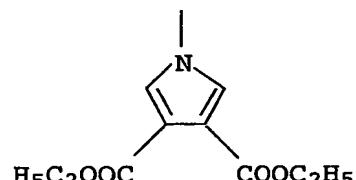


5

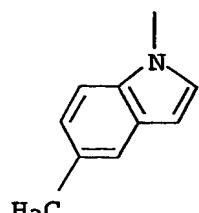
(I.c2)



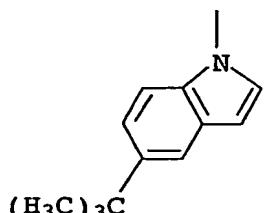
(I.d1)



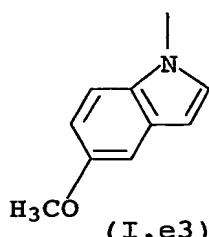
10



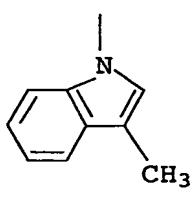
15



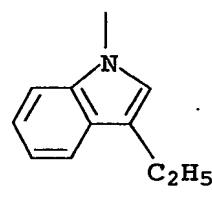
(I.e2)



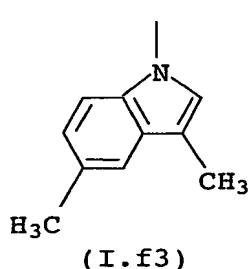
20



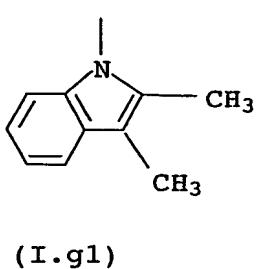
(I.f1)



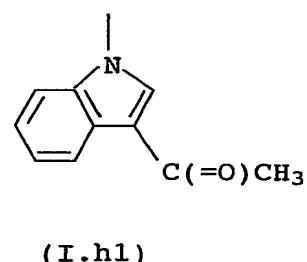
(I.f2)



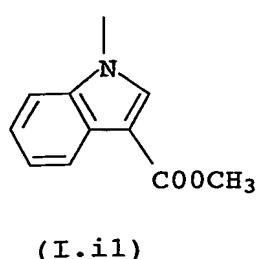
25



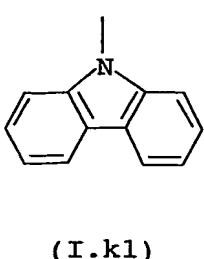
(I.g1)



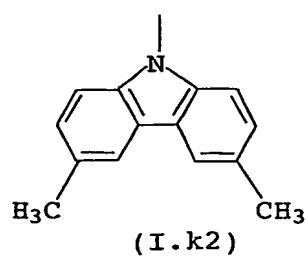
(I.h1)



35



(I.k1)



(I.k2)

40

Besonders vorteilhaft ist die 3-Methylindolylgruppe (Skatolylgruppe) der Formel I.f1. Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Liganden, die eine oder mehrere 3-Methylindolylgruppe(n) an das Phosphoratom gebunden aufweisen, zeichnen sich durch eine

besonders hohe Stabilität und somit besonders lange Katalysatorstandzeiten aus.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden 5 Erfindung kann der Substituent R¹ gemeinsam mit dem Substituenten R² oder der Substituent R³ gemeinsam mit dem Substituenten R⁴ eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe der Formel

10

Py-I-W

bilden,

worin

15

Py eine Pyrrolgruppe ist,

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR^hRⁱ steht,

20

W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht

und

25

R^h und Rⁱ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

wobei die hierbei verwendeten Bezeichnungen die eingangs erläu- 30 terte Bedeutung haben.

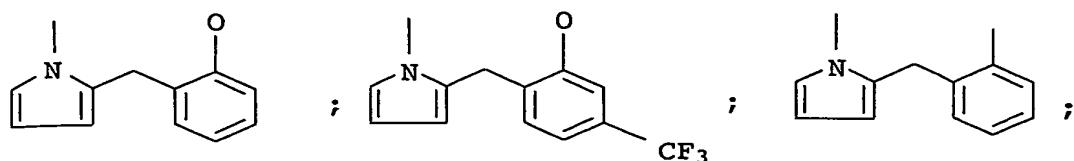
Bevorzugte zweibindige Gruppen der Formel

Py-I-W

35

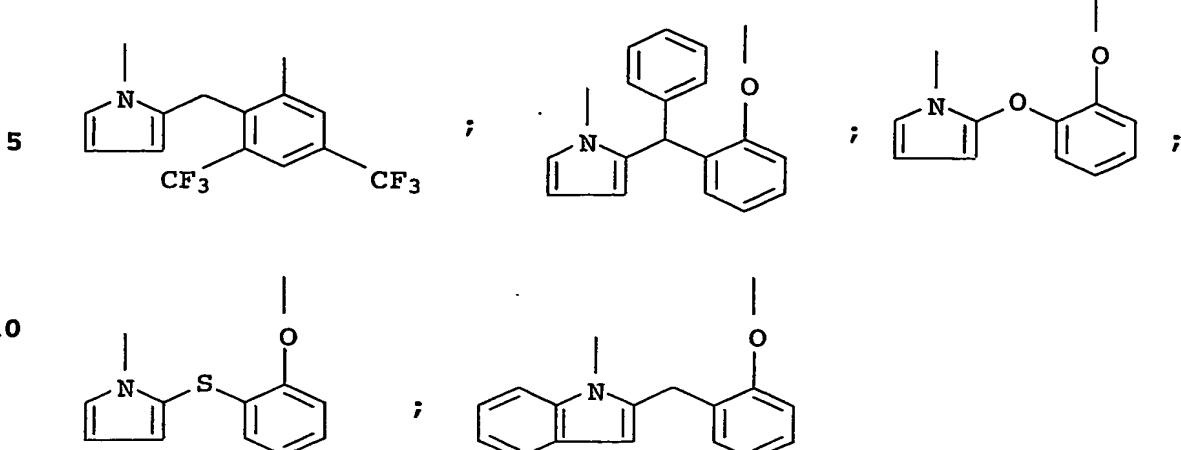
sind z. B.

40

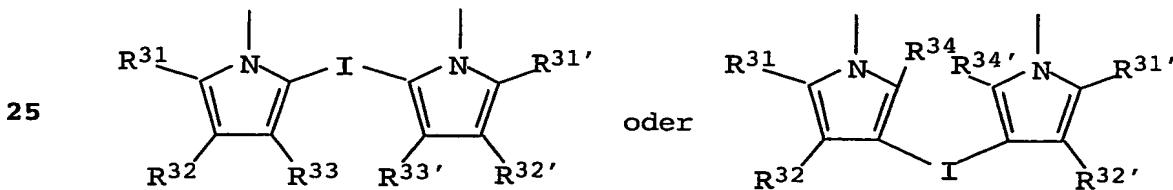


45

19



Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt, die wenigstens einen Liganden der Formel I umfassen, worin der Substituent R¹ gemeinsam mit dem Substituenten R² oder der Substituent R³ gemeinsam mit dem Substituenten R⁴ eine Bispyrolgruppe der Formel



bildet, worin

30 I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkylen, bevorzugt CR^hRⁱ, steht, worin R^a, R^b, R^c, R^h und Rⁱ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

35 R³¹, R^{31'}, R³², R^{32'}, R³³, R^{33'}, R³⁴ und R^{34'} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, W'COOR^a, W'COO⁻M⁺, W'(SO₃)R^f, W'(SO₃)⁻M⁺, W'PO₃(R^g), W'(PO₃)²⁻(M⁺)₂, W'NE¹E², W'(NE¹E²E³)⁺X⁻, W'OR^f, W'SR^f, (CHR^gCH₂O)_xR^f, (CH₂NE¹)_xR^f, (CH₂CH₂NE¹)_xR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

45

20

W' für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückkernatomen steht,

5 R^f, E¹, E², E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

10 M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

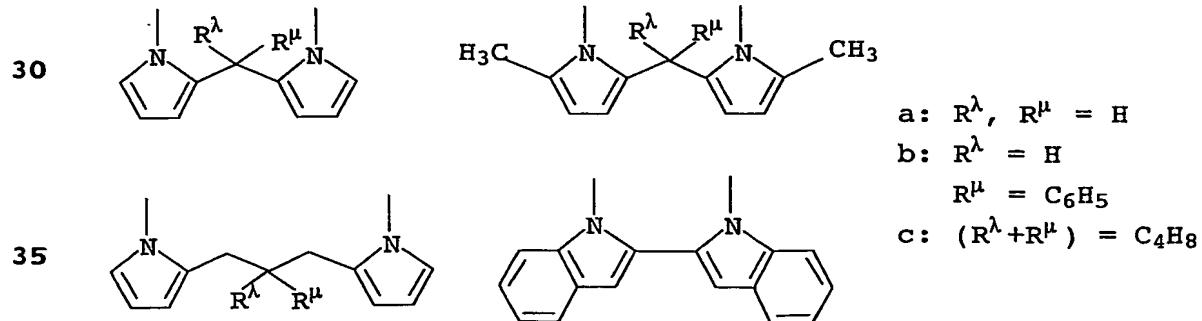
X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

15 x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R³¹ und R³² und/oder R^{31'} und R^{32'} zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

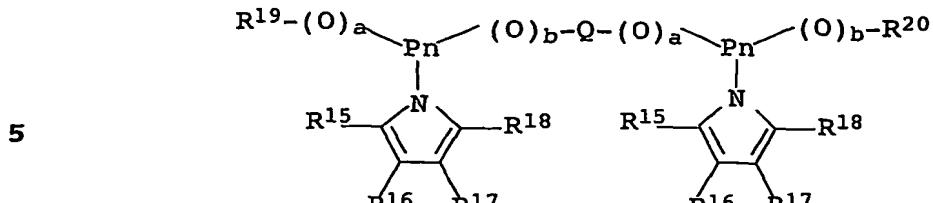
Vorzugsweise steht I für eine chemische Bindung oder eine C₁-C₄-Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine Methylengruppe.

25 Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte "Bispyrrolylgruppen" aufgelistet:



40 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß eingesetzten Pnicogenchelatverbindungen ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel II

45



(II)

10

worin

15 R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $\text{W}'\text{COOR}^k$, $\text{W}'\text{COO-M}^+$, $\text{W}'(\text{SO}_3)\text{R}^k$, $\text{W}'(\text{SO}_3)-\text{M}^+$, $\text{W}'\text{PO}_3(\text{R}^k)(\text{R}^l)$, $\text{W}'(\text{PO}_3)^2-(\text{M}^+)_2$, $\text{W}'\text{NE}^4\text{E}^5$, $\text{W}'(\text{NE}^4\text{E}^5\text{E}^6)^+\text{X}^-$, $\text{W}'\text{OR}^k$, $\text{W}'\text{SR}^k$, $(\text{CH}^l\text{CH}_2\text{O})_y\text{R}^k$, $(\text{CH}_2\text{NE}^4)_y\text{R}^k$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NE}^4)_y\text{R}^k$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

20

worin

25 W' für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

25

R^k , E^4 , E^5 , E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

30

R^l für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

35

y für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden 40 sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^{15} , R^{16} , R^{17} oder R^{18} nicht für Wasserstoff steht, und dass R^{19} und R^{20} nicht mit 45 einander verknüpft sind,

R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

5

P_n für ein Pnicogenatom, ausgewählt aus den Elementen Phosphor, Arsen oder Antimon, bevorzugt für Phosphor, steht,

Q eine Brückengruppe wie zuvor definiert ist.

10

Bevorzugt stehen in den Verbindungen der Formel II die Pnicogenatome P_n beide für Phosphor.

Bezüglich geeigneter und bevorzugter Ausführungsformen der 15 Brückengruppe Q wird auf die vorherigen Ausführungen in vollem Umfang Bezug genommen.

Die Reste R^{15} bis R^{18} können jeweils unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Bedeutungen aufweisen.

20

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, wobei in den Pyrrolgruppen jeweils einer oder zwei der Reste R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} für einen der zuvor genannten, von Wasserstoff verschiedenen Substituenten stehen und die übrigen für Wasserstoff stehen.

25 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, bei denen die Pyrrolgruppen in 2-Position, 2,5-Position oder 3,4-Position einen von Wasserstoff verschiedenen Substituenten tragen.

Vorzugsweise sind die von Wasserstoff verschiedenen Substituenten 30 R^{15} bis R^{18} unabhängig voneinander ausgewählt unter C_1 - bis C_8 -, vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl, Alkoxy carbonyl, wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl und tert.-Butyloxycarbonyl sowie Trifluormethyl.

35

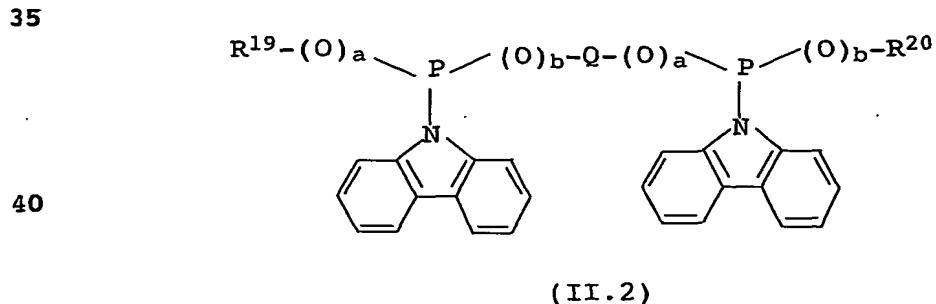
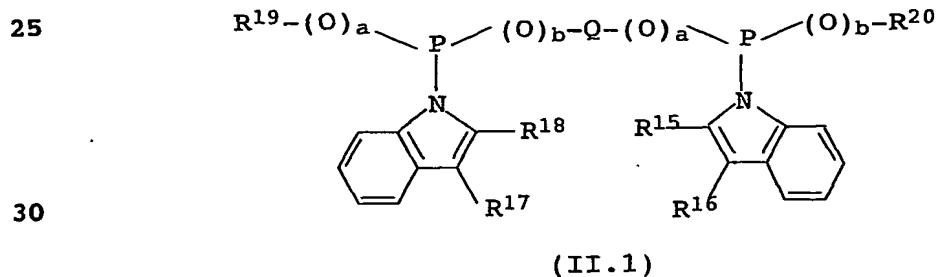
Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, worin die Reste R^{15} und R^{16} und/oder R^{17} und R^{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

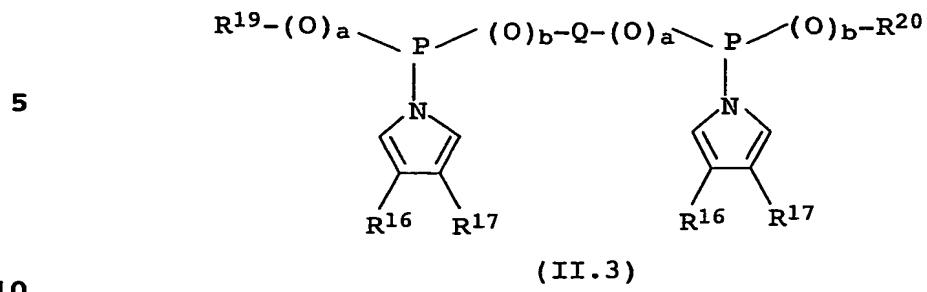
40 Wenn R^{15} und R^{16} und/oder R^{17} und R^{18} für ein ankondensiertes, also anelliertes Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert und weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, $COOR^k$, Alkoxy carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im

nichtanellierten Ring und/oder im anellierten Ring je 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Wenn R¹⁵ und R¹⁶ für ein an kondensiertes Ringsystem stehen, so stehen R¹⁷ und R¹⁸ vorzugsweise für Wasserstoff oder steht R¹⁸ für Wasserstoff und R¹⁷ für einen Substituenten, der ausgewählt ist unter C₁- bis C₈-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl.

10 Ist der Einsatz der Verbindungen der Formel II in einem wässrigen Hydroformylierungsmedium vorgesehen, steht wenigstens einer der Reste R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und/oder R¹⁸ für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel bei der Komplexbildung mit einem Gruppe VIII Metall wasserlösliche Komplexe resultieren. Bevorzugt 15 sind die polaren Gruppen ausgewählt unter COOR^k, COO-M⁺, SO₃R^k, SO₃-M⁺, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶X⁻, Alkylen-NE⁴E⁵E⁶X⁻, OR^k, (CH^lCH₂O)_yR^k oder (CH₂CH₂N(E⁴))_yR^k, worin R^k, E⁴, E⁵, E⁶, R^l, M⁺, X⁻ und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

20 Vorzugsweise sind die Verbindungen der Formel II ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formeln II.1 bis II.3





worin

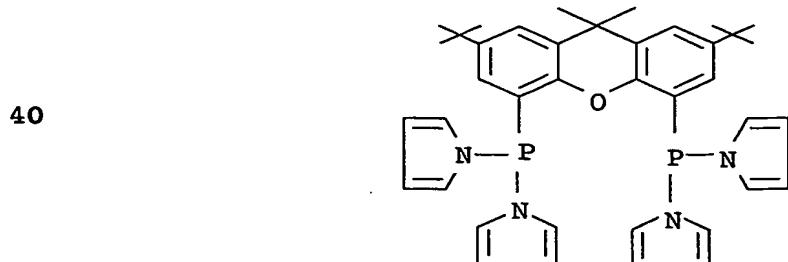
15 R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , Q , a und b die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, wobei in der Formel II.3 wenigstens einer der Reste R^{16} oder R^{17} nicht für Wasserstoff steht,

20 R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

25 Vorzugsweise stehen in den Verbindungen der Formel II.1 die Reste R^{15} bis R^{18} alle für Wasserstoff. Des Weiteren vorzugsweise stehen R^{15} und R^{18} für Wasserstoff und sind R^{16} und R^{17} ausgewählt unter C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl.

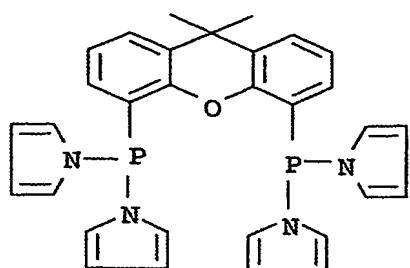
30 Vorzugsweise sind in den Verbindungen der Formel II.3 die Reste R^{16} und R^{17} ausgewählt unter C_1 - C_8 -Alkyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl, sowie $COOR^k$, worin R^k für C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl steht.

35 Lediglich zur Veranschaulichung der erfundungsgemäß eingesetzten Pnicogenchelatverbindung werden im folgenden einige vorteilhafte Verbindungen aufgelistet:



25

5



10

15

20

25

30

35

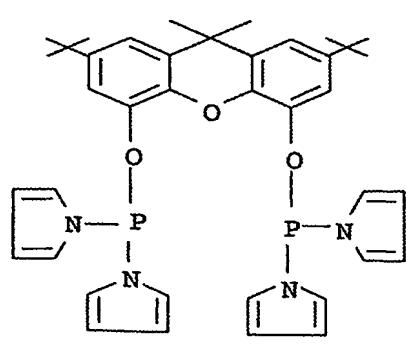
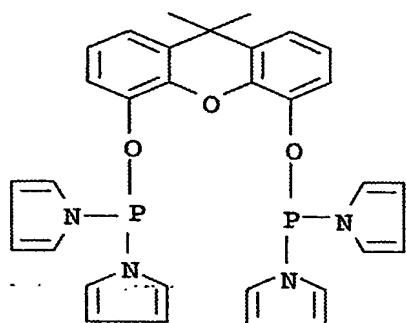
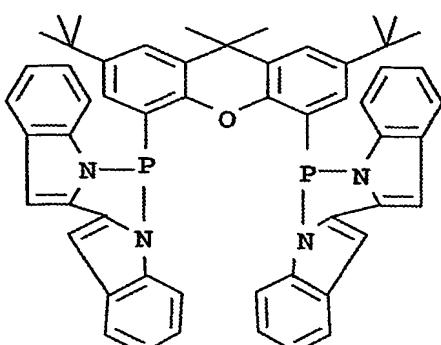
40

2

3

4

5



45

26

5

10

6

15

20

7

25

30

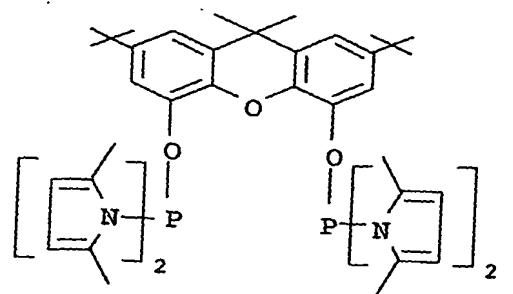
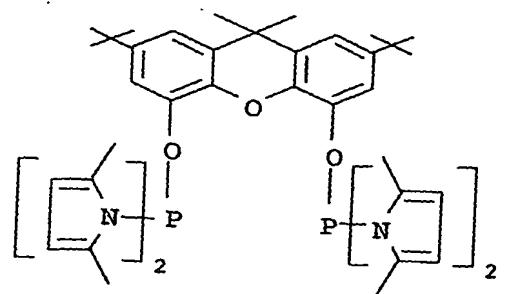
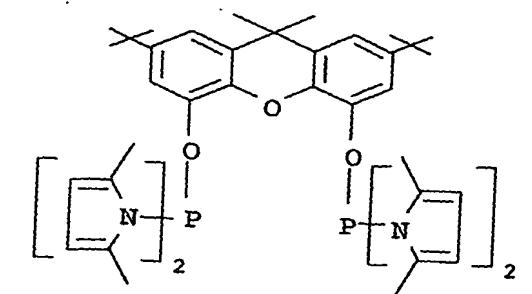
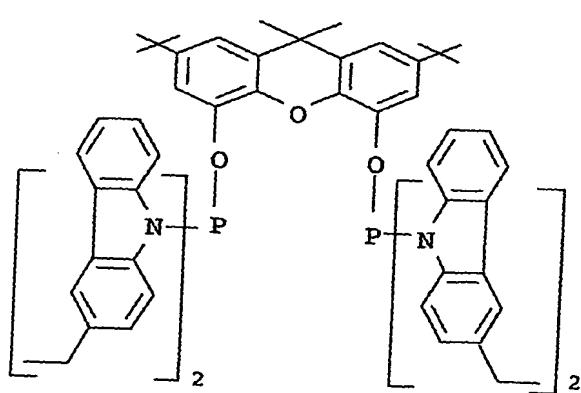
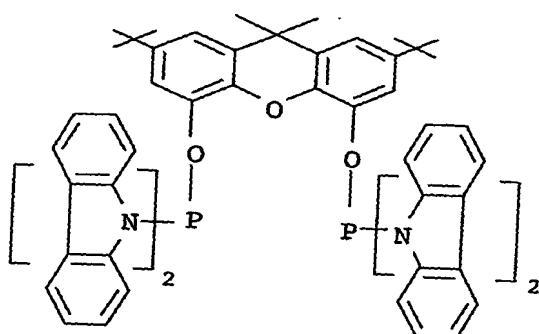
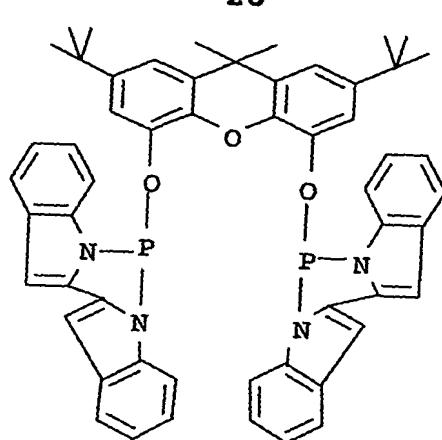
35

8

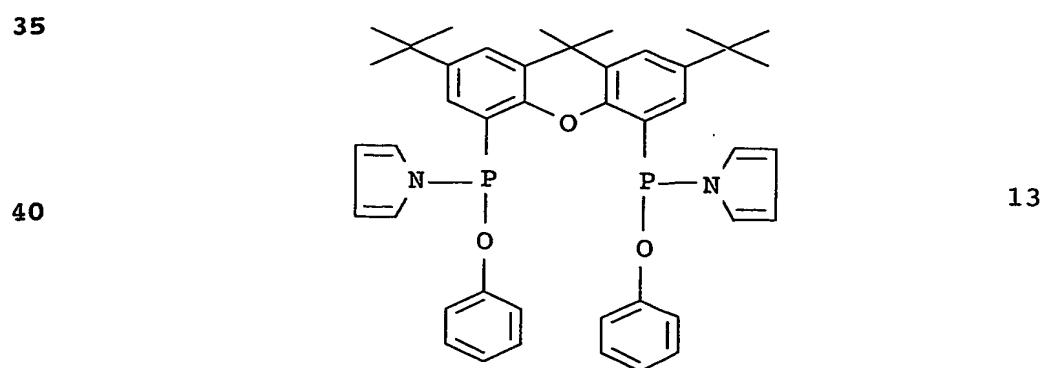
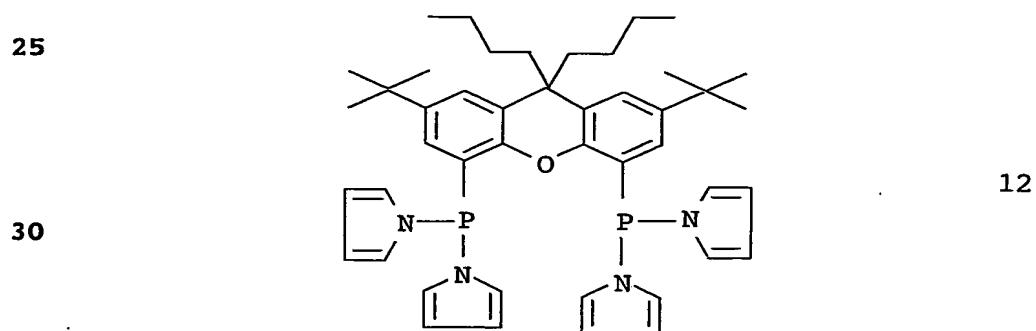
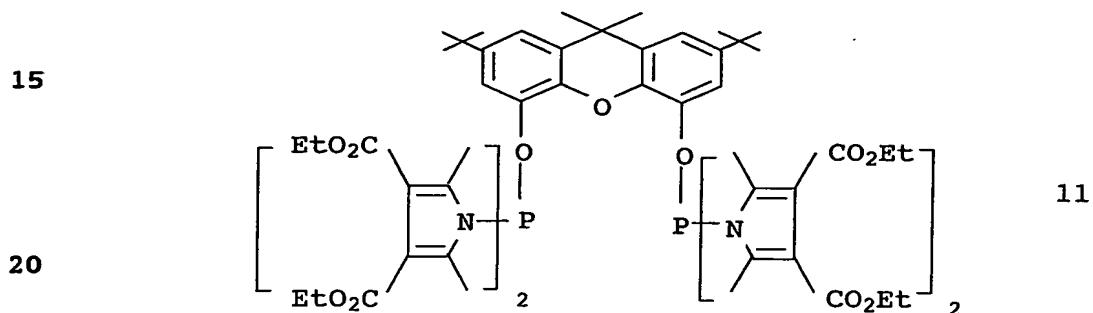
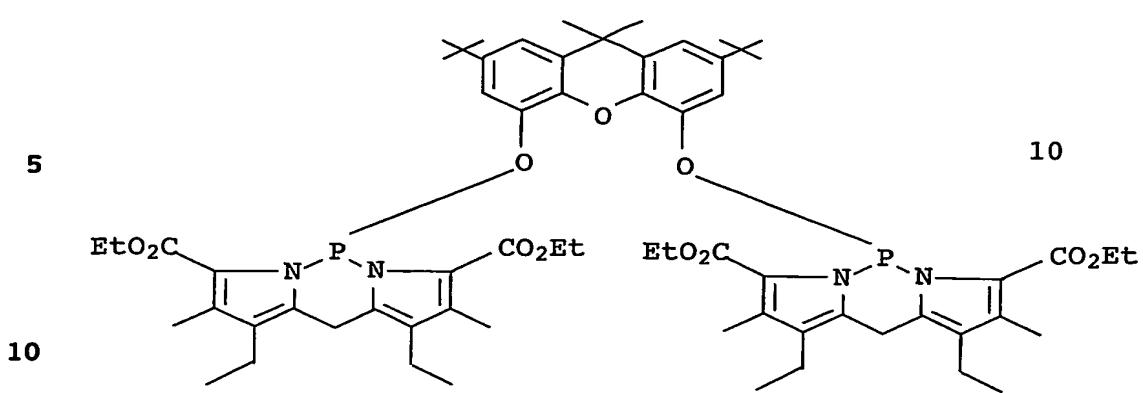
40

45

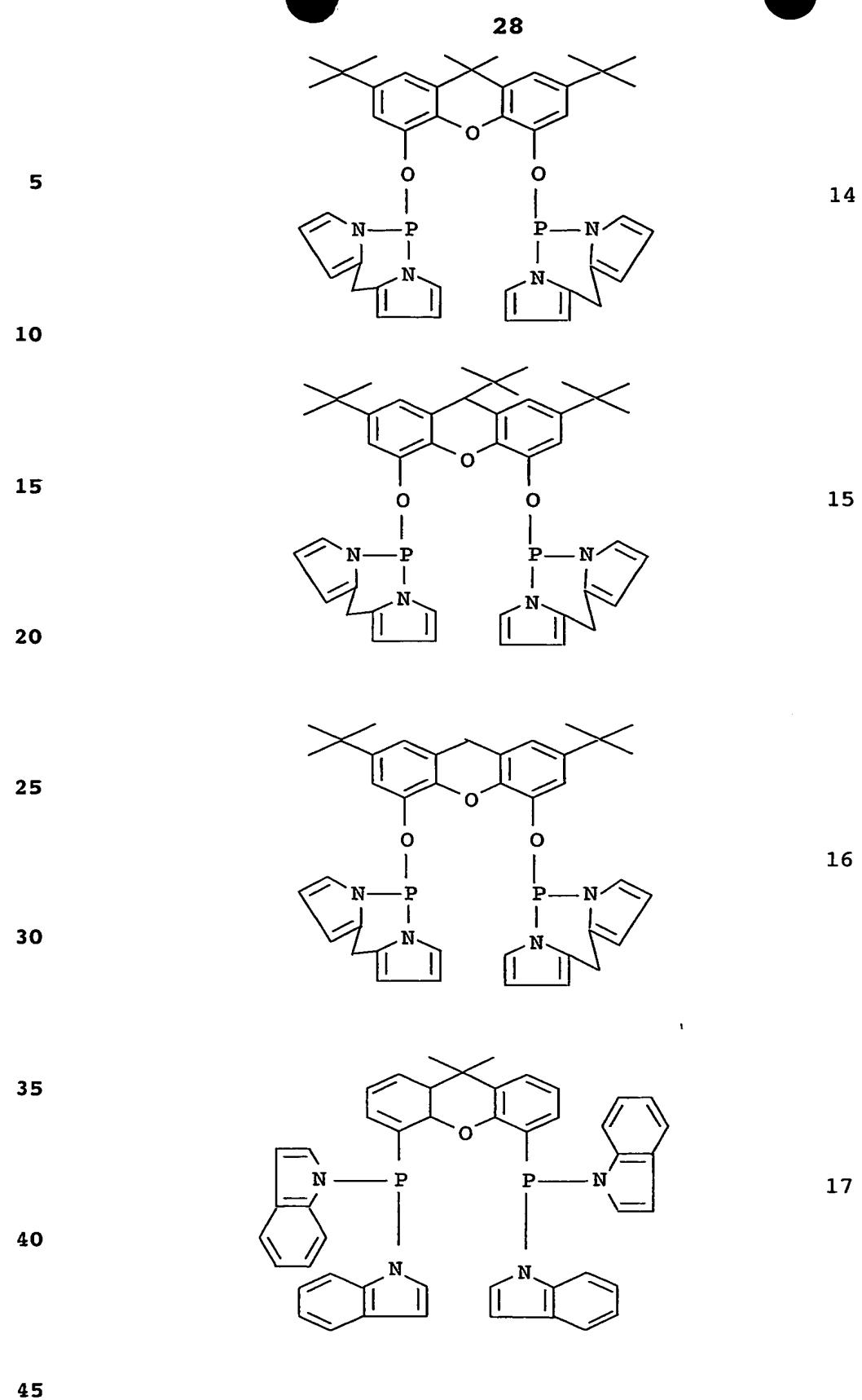
9

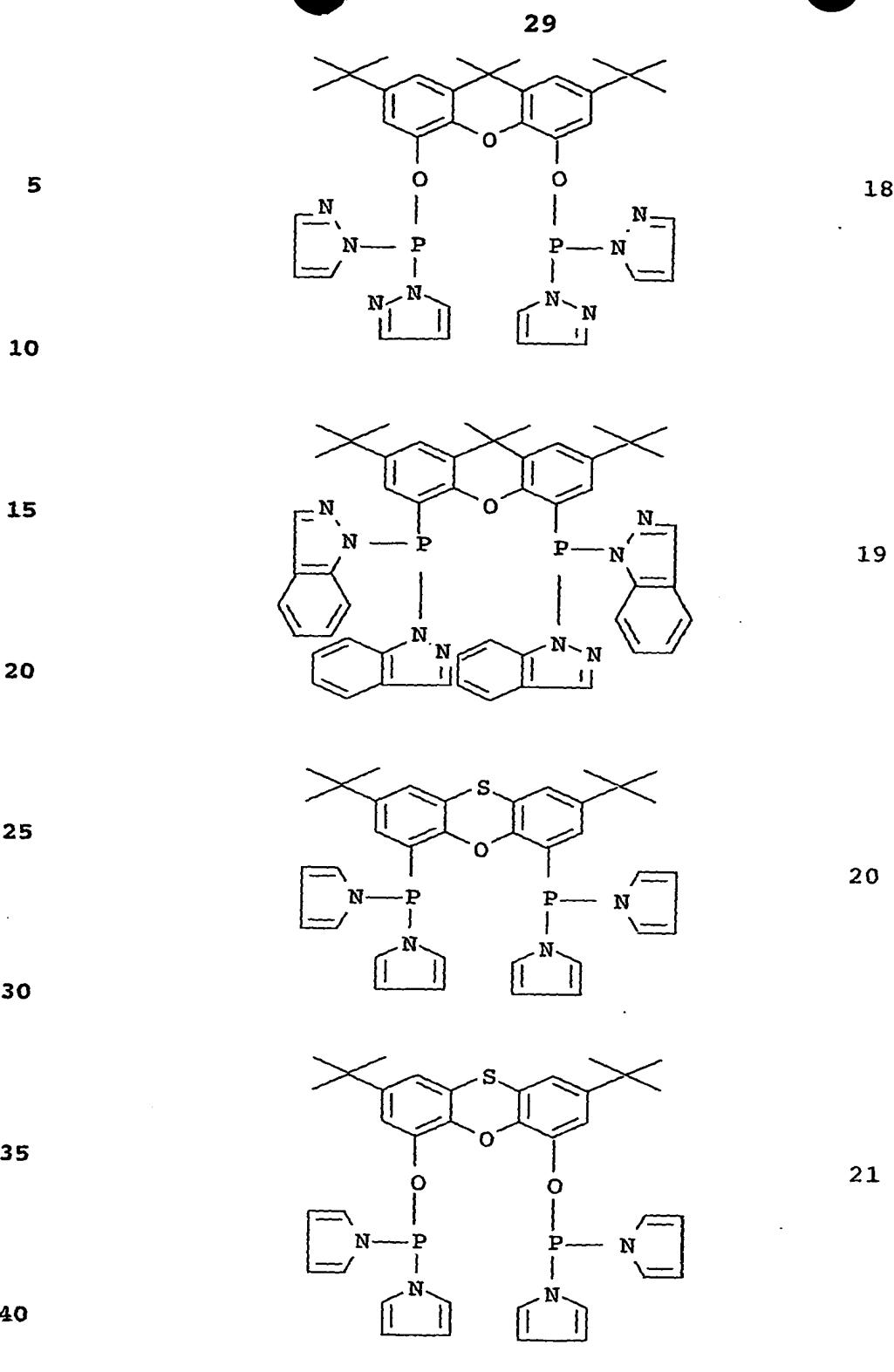


27



45





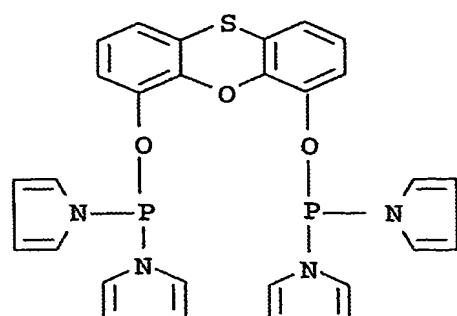
45

30

5

10

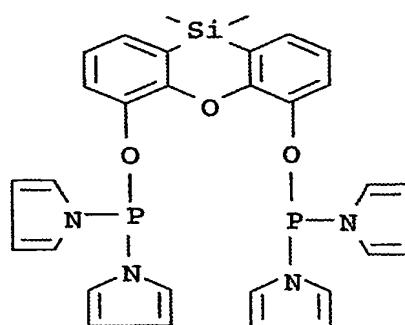
22



15

20

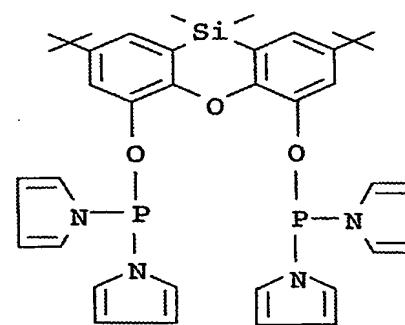
23



25

30

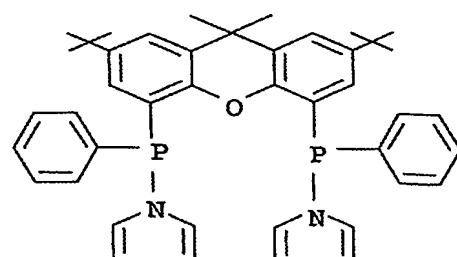
24



35

40

25

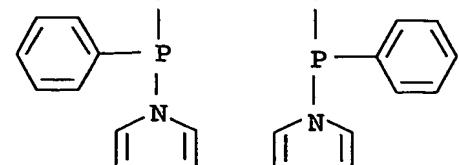


45

31

5

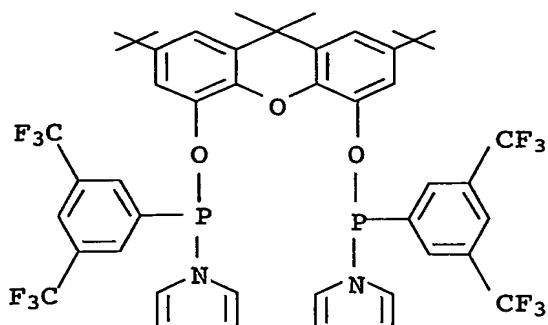
10



26

15

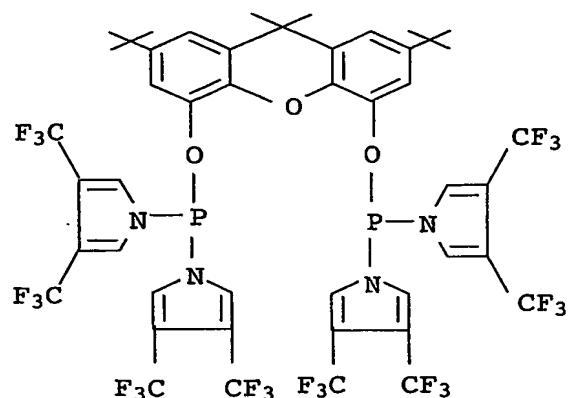
20



27

25

30

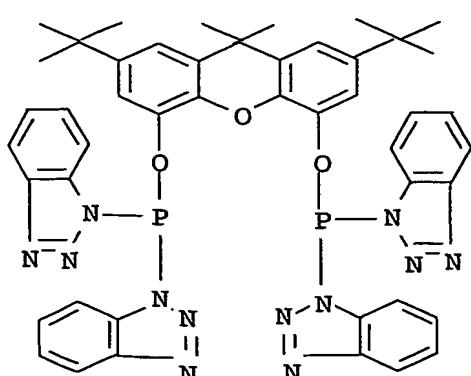


28

35

40

45



29

32

5

10

30

15

20

31

25

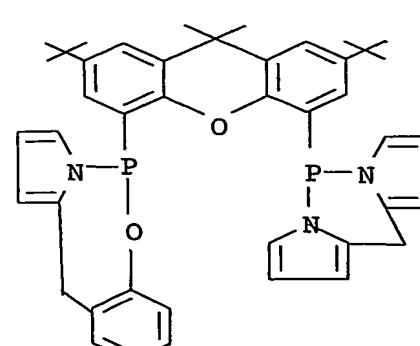
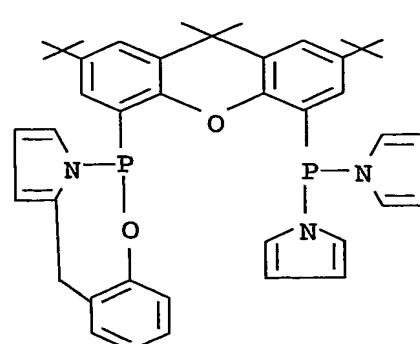
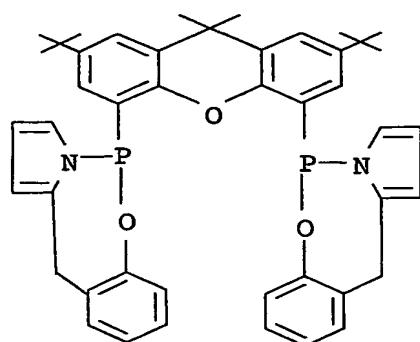
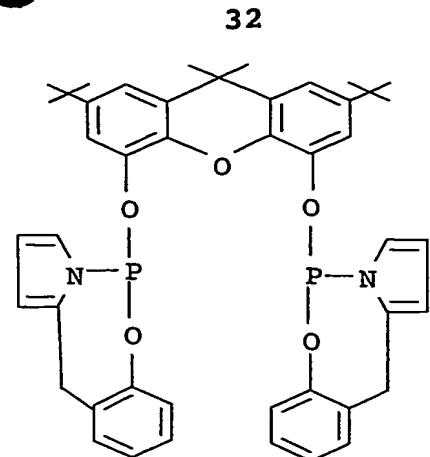
30

32

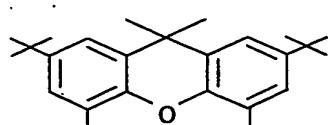
35

40

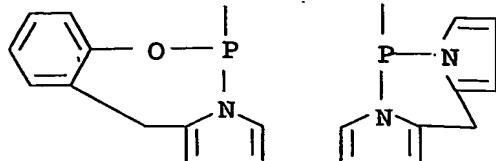
45



33

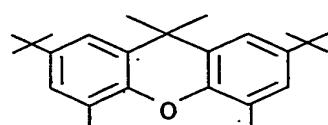


5

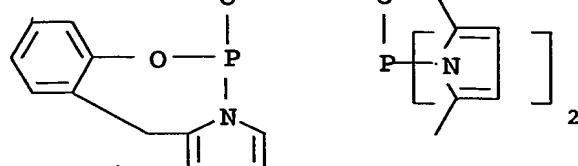


34

10

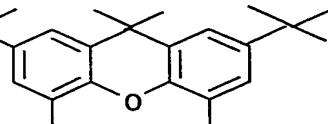


15



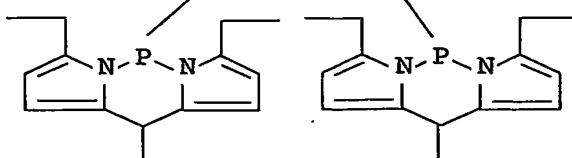
20

35

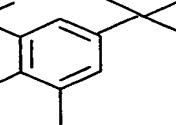


25

30

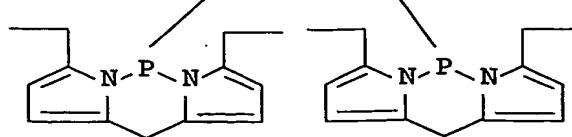


36



35

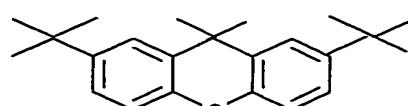
40



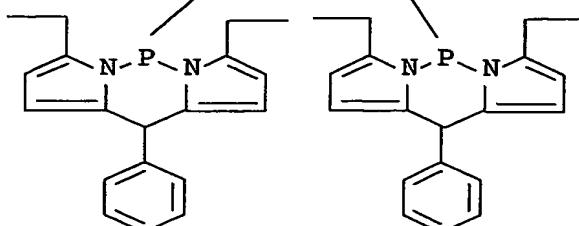
37

45

34

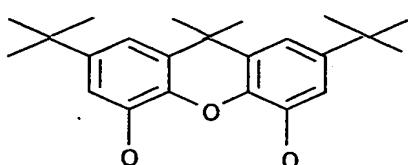


5



38

10

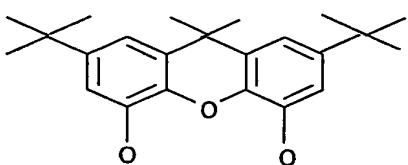


15

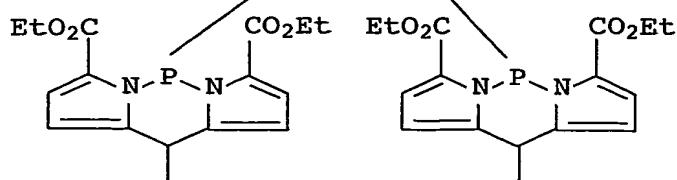


20

39

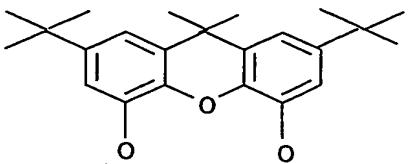


25



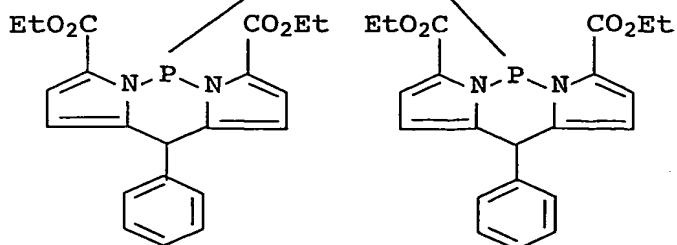
30

40



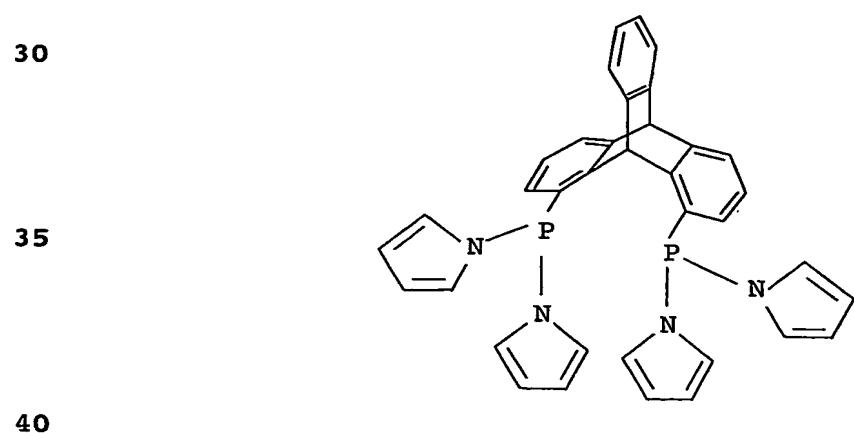
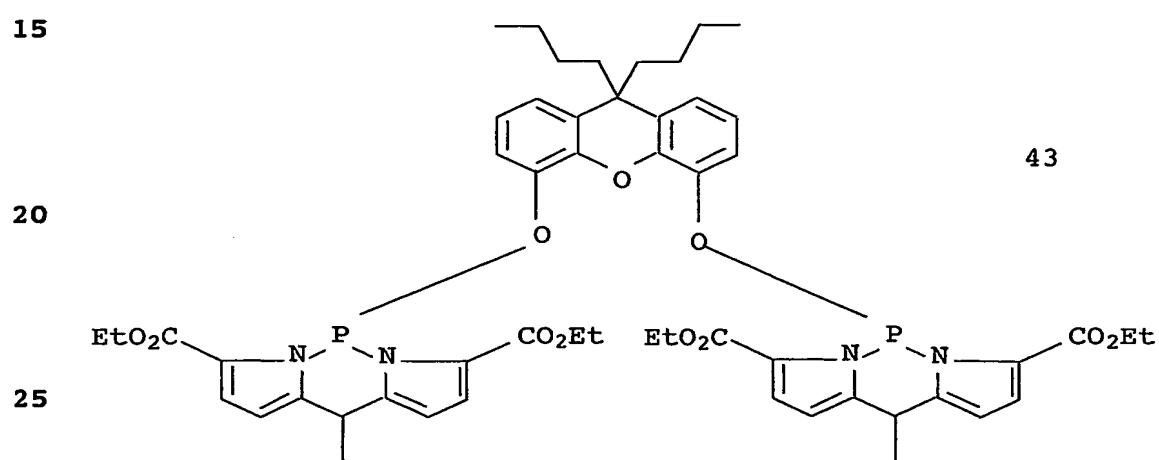
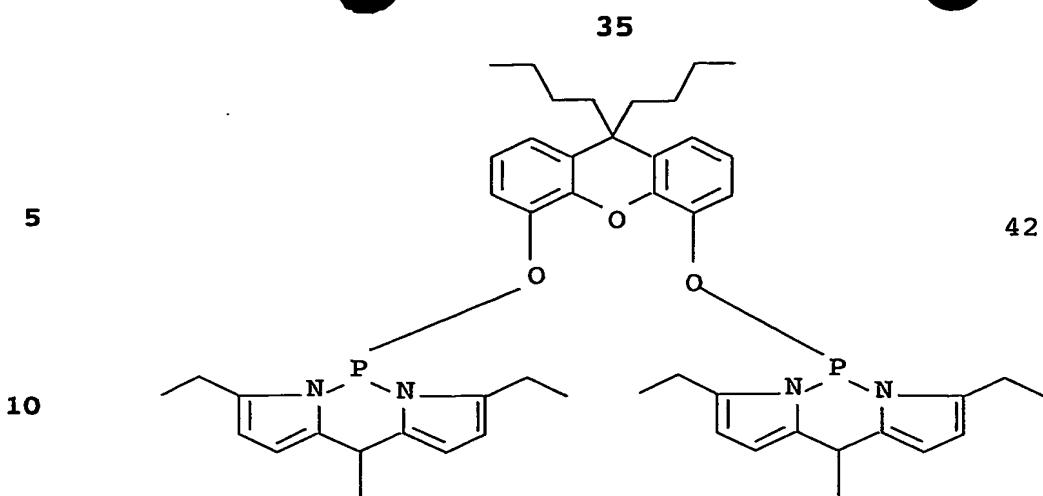
35

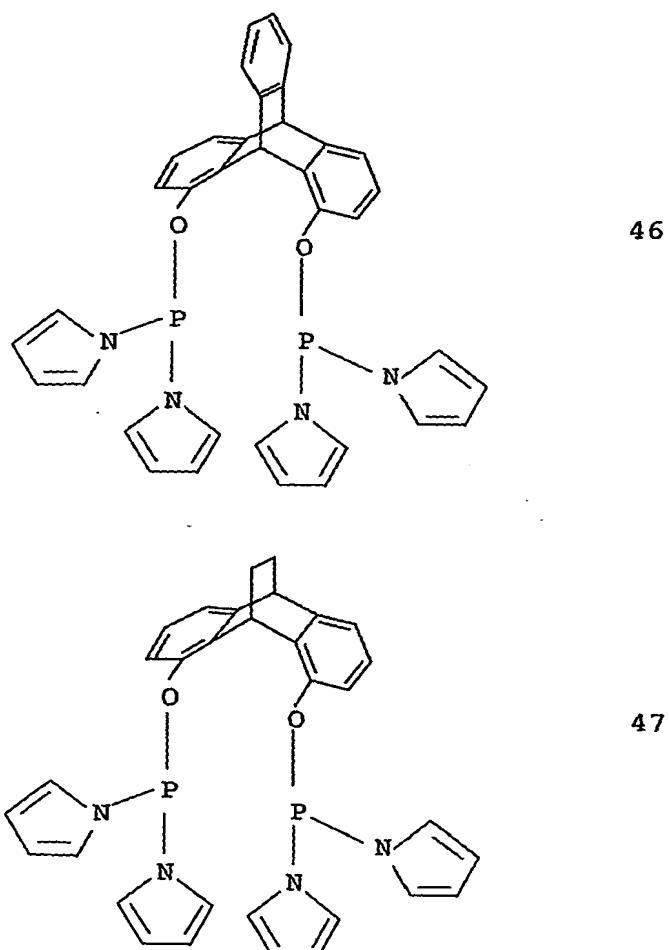
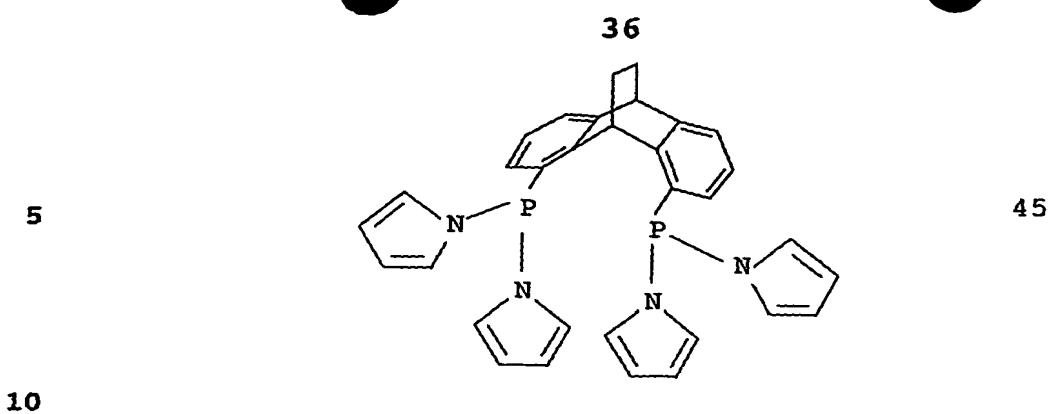
40



41

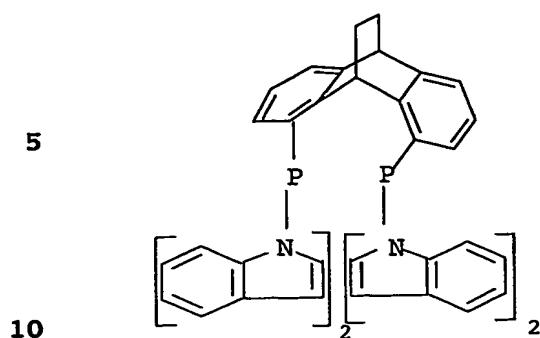
45





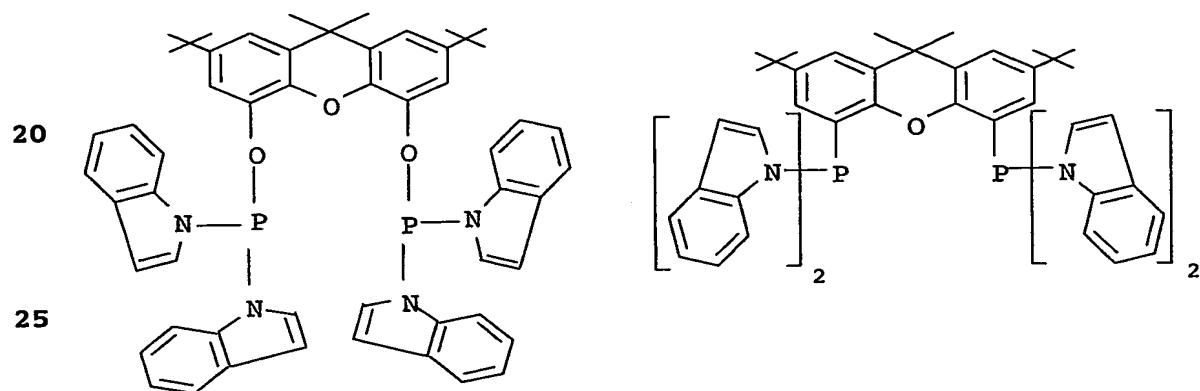
40

45

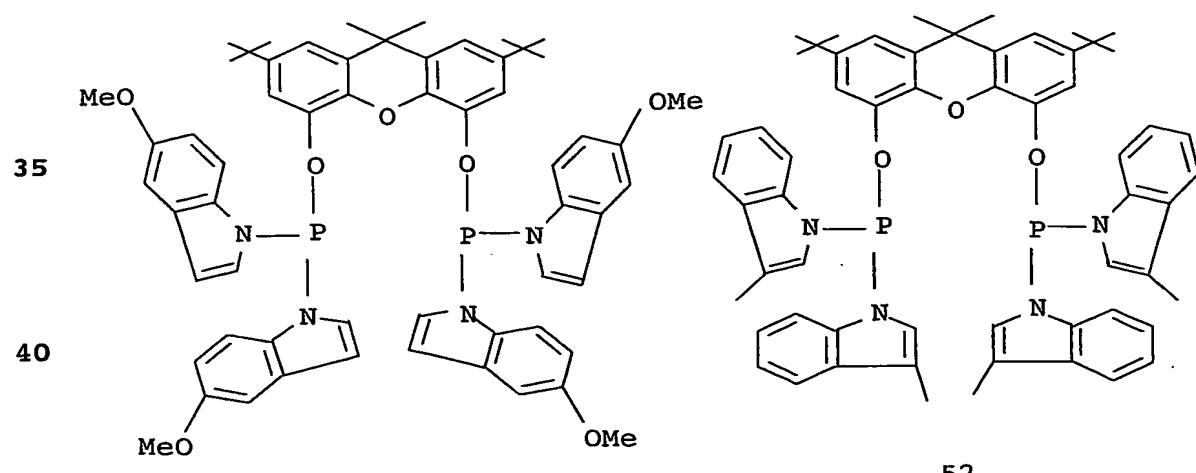


48

15

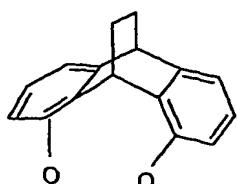


30

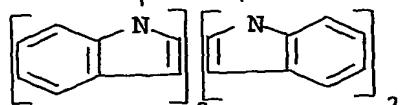


45

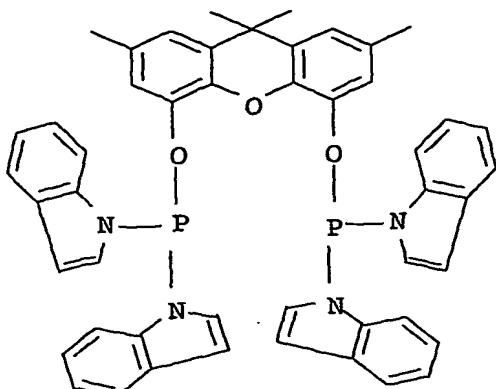
5



10

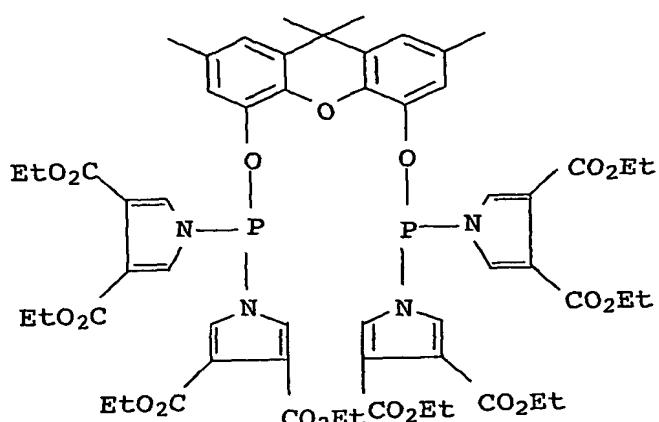


15



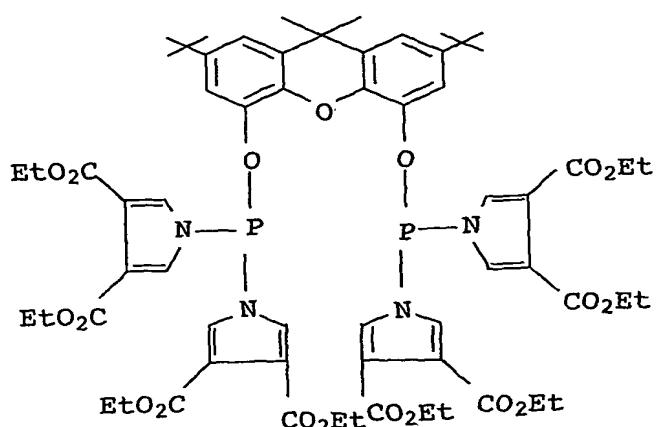
54

20



30

35



45 Me = Methyl

Et = Ethyl

Die Herstellung der Pnicogenchelatverbindungen ist in der WO 02/083695 beschrieben, auf die hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.

5 Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_gZ_d(CO)_eG_f$ gebildet, worin Z für ein Metall der VIII. Nebengruppe, G für eine Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Liganden der Formel I 10 bzw. II und d, e, f, g für natürliche Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden G, stehen. Vorzugsweise stehen e und f unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus e und f steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei 15 können die Komplexe des Metalls Z mit den erfindungsgemäß eingesetzten Liganden G gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen weiteren nicht erfindungsgemäß verwendeten Liganden, z. B. aus der Klasse der Triarylphosphine, insbesondere Triphenylphosphin, Triarylphosphite, Triarylphosphinite, Triarylphospho- 20 nite, Phosphabenzole, Trialkylphosphine oder Phosphametallocene enthalten. Derlei Komplexe des Metalls Z mit erfindungsgemäß verwendeten und nicht-erfindungsgemäß verwendeten Liganden bilden sich z. B. in einer Gleichgewichtsreaktion nach Zusatz eines Liganden zu einem Komplex der allgemeinen Formel $H_gZ_d(CO)_eG_f$.

25 Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren *in situ*, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die Katalysatoren des erfindungsgemäßen Verfahrens jedoch 30 auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur *in situ*-Herstellung der Katalysatoren kann man wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I bzw. II, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gewünschtenfalls einen oder mehrere weitere zusätzliche Liganden 35 und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, 40 Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetona-, Ace- 45 tylacetona-bisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetona- oder Rhodiumacetat eingesetzt.

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen.

Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid,

Alkalalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$

5 oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfundungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

10

Geeignete Kobaltverbindungen sind beispielsweise Kobalt(II)chlorid, Kobalt(II)sulfat, Kobalt(II)carbonat, Kobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarboxylate, wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat sowie Kobaltnaphthenoat. Auch hier

15 können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Kobalts, 20 Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind bekannt, kommerziell erhältlich oder ihre Herstellung ist in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

25 Geeignete Metalle der VIII. Nebengruppe sind insbesondere Kobalt und Rhodium.

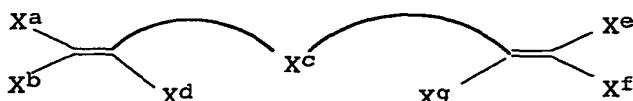
Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, 30 sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xyole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere 35 Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Texanol®, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethyleketon etc., eingesetzt werden. Ferner können 40 als Lösungsmittel auch sogenannte "Ionische Flüssigkeiten" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra- 45 n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate,

Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylenketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I bzw. II ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3M , CO_2M mit $\text{M} = \text{Na, K oder NH}_4$ oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionischen Flüssigkeiten" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen beispielsweise Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Geeignete Diolefine sind zum Beispiel Verbindungen der Formel F,

25



30

worin

X^a , X^b , X^d , X^e , X^f , X^g jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, stehen und

X^c für eine Einfachbindung oder $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkandiyl steht, welches gegebenenfalls einen oder mehrere, beispielsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy carbonyl, NE^1E^2 , trägt und/oder gegebenenfalls von wenigstens einer weiteren Doppelbindung unterbrochen ist und/oder teilweise Bestandteil einer oder mehrerer Cycloalkylgruppen, Heterocycloalkylgruppen, Arylgruppen oder Hetarylgruppen ist, wobei die Cycloalkylgruppen und Heterocycloalkylgruppen auch teilweise ungesättigt sein können.

Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte Verbindung mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen ausgewählt unter Diolefinen mit einer terminalen und einer internen Doppelbindung und α, ω -Diolefinen, d. h. Diolefine mit zwei 5 terminalen Doppelbindungen. Zu den α, ω -Diolefinen zählen beispielsweise 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 1,10-Undecadien, 1,11-Dodecadien, 1,12-Tridecadien, 1,13-Tetradecadien, 1,14-Pentadecadien, 1,15-Hexadecadien, 1,16-Heptadecadien, 1,17-Octadecadien, 10 1,18-Nonadecadien, 1,19-Icosadien und deren Gemische.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein großtechnisch zugängliches Diolefin oder Diolefingemisch eingesetzt, vorzugsweise ein α, ω -Diolefin enthaltendes Gemisch. Hierzu zählen z. B. 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolenanteil an, wobei z. B. etwa 20 - 60 Gew.-% auf 1,3-Butadien und der Rest auf 20 Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Aus diesen wird das 1,3-Butadien zur Gewinnung des sogenannten Raffinats I abgetrennt. Reines 1,3-Butadien kann allgemein z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

25 1,5-Hexadien und 1,9-Decadien werden großtechnisch von Shell hergestellt. 1,7-Octadien wird beispielsweise durch reduktive Kupplung von 1,3-Butadien in Gegenwart von Essigsäure und Triethylamin als Promotoren gewonnen.

30 Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens eine Verbindung der Formel I bzw. II, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und 35 gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt. Gewünschtenfalls können die Ligand-Metall-Komplexe jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden.

40 Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem 45 Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrie-

ben.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

10 Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein mola-
15 res Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180 °C, bevorzugt etwa 40 bis 80 °C, insbesondere etwa 50 bis 70 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in 25 Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die Katalysatoren auf Basis von Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Pnicogenchelat-Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar, bevor-
30 zugt 5 bis 50 bar.

Das Molmengenverhältnis von Pnicogenchelatverbindung I bzw. II zum Metall der VIII. Nebengruppe im Hydroformylierungsmedium liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1000:1, vorzugsweise von 1:1 bis 100:1, insbesondere von 1:1 bis 50:1 und ganz besonders bevorzugt 1:1 bis 20:1.

Üblicherweise liegt das molare Verhältnis von Metall der VIII. Nebengruppe zu Substrat unter 1 mol-%, vorzugsweise unter 0,5 mol-% und insbesondere unter 0,1 mol-% und ganz besonders bevorzugt unter 0,05 mol-%.

Die Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Ppropfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

Es hat sich gezeigt, dass ethylenisch ungesättigte Verbindungen, insbesondere solche mit wenigstens einer terminalen Doppelbindung, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei niedrigen Temperaturen und niederen Drücken in vorteilhafter Weise hydroformyliert werden können. Dabei sind in der Regel kürzere Reaktionszeiten und/oder geringere Mengen an Katalysatorsystem, bezogen auf eingesetztes Substrat erforderlich, als zur Hydroformylierung des gleichen Substrats unter Verwendung des gleichen katalytisch aktiven Metalls mit anderen phosphorhaltigen Cokatalysatoren, wie Xantphos, erforderlich wären (siehe z. B. C. Botteghi et al. in J. Mol. Catal. A: Chem 2001, 175, 17, Tabelle 2: hohe Katalysatorbeladung von 0,4 - 1 mol%). Insbesondere ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, insbesondere solcher mit zwei terminalen Doppelbindungen, bei Reaktionszeiten von weniger als 15 h, vorzugsweise weniger als 10 h, bei geringen Einsatzmengen an Katalysatorsystem möglich. Vorteilhafterweise findet unter den Bedingungen der Hydroformylierung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren keine oder nur in sehr geringem Maße Isomerisierung terminaler Doppelbindungen zu den thermodynamisch stabileren internen Doppelbindungen statt. Die eingesetzten Katalysatoren zeichnen sich somit durch eine hohe n-Selektivität aus, d. h. ausgehend von α,ω -Dioelfinen erhält man in hohen Ausbeuten α,ω -Enale und/oder α,ω -Dialdehyde.

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Herstellung von Dialdehyden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der Dialdehyde diskontinuierlich. Diskontinuierliche Hydroformylierungsverfahren sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Nach beendeter Umsetzung entspannt man in der Regel zunächst den Reaktor. Das dabei freigesetzte Synthesegas und gegebenenfalls nicht umgesetzte, ungesättigte Verbindungen können - gegebenenfalls nach Aufarbeitung - ganz oder teilweise erneut eingesetzt werden. Der übrige Reaktorinhalt besteht im Wesentlichen aus Dialdehyd, hochsiedenden Nebenprodukten (im Folgenden auch als Hochsieder bezeichnet) und Katalysator. Zur Aufarbeitung kann der Reaktorinhalt einer ein- oder mehrstufigen Auftrennung unterworfen werden, wobei man zumindest eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion erhält. Die Auftrennung in eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion kann auf verschiedene Weise er-

folgen, beispielsweise durch Destillation, Kristallisation oder Membranfiltration, vorzugsweise durch Destillation. In einer insbesonders bevorzugten Ausgestaltung des diskontinuierlichen Verfahrens verwendet man einen Reaktor mit aufgesetzter Destillationskolonne, so dass die Destillation direkt aus dem Reaktor erfolgen kann. Die Destillationskolonne ist gegebenenfalls mit Rektifikationsböden versehen, um eine möglichst gute Trennleistung zu erzielen. Die Destillation kann bei Normaldruck oder bei verminderter Druck erfolgen. Am Kopf oder im oberen Bereich der Kolonne kann man die an Dialdehyd angereicherte Fraktion isolieren, wobei im Sumpf oder im unteren Bereich der Kolonne wenigstens eine an Dialdehyd abgereicherte Fraktion isoliert werden kann. Geeignete Kolonnen, Temperatur- und Druckparameter sind dem Fachmann bekannt. Die an Dialdehyd angereicherte Fraktion kann gegebenenfalls einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen werden. Die an Dialdehyd abgereicherte Fraktion enthält im Wesentlichen Hochsieder sowie den Katalysator. Der Katalysator lässt sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren abtrennen und kann im Allgemeinen - gegebenenfalls nach Aufarbeitung - erneut in einer weiteren Hydroformylierung eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der Dialdehyde kontinuierlich. Bei der kontinuierlichen Verfahrensführung unterwirft man eine ungesättigte Verbindung in einer oder mehreren Reaktionszonen der Hydroformylierung. Man entnimmt aus der Reaktionszone einen Austrag, der in der Regel zunächst entspannt wird. Dabei werden nicht umgesetztes Synthesegas sowie ungesättigte Verbindungen freigesetzt, die in der Regel - gegebenenfalls nach Aufarbeitung - in die Reaktionszone zurückgeführt werden. Die Auftrennung des verbleibenden Austrages in eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion kann mittels üblicher, aus dem Stand der Technik bekannter Maßnahmen erfolgen, wie beispielsweise durch Destillation, Kristallisation oder Membranfiltration. Geeignete Destillationsanlagen sind dem Fachmann bekannt. Des Weiteren sind auch Dünnschichtverdampfer geeignet. Bei der destillativen Auftrennung entnimmt man aus dem Sumpf oder aus dem unteren Bereich der Kolonne eine im Wesentlichen aus Hochsiedern und Katalysator bestehende Fraktion, die direkt in die Reaktionszone zurückgeführt werden kann. Vorzugsweise schleust man die Hochsieder jedoch zuvor ganz oder teilweise vor der Rückführung aus und führt den Katalysator - gegebenenfalls nach Aufarbeitung - in die Reaktionszone zurück. Am Kopf oder im oberen Bereich der Kolonne entnimmt man wenigstens eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion, die gegebenenfalls auch ungesättigten Monoaldehyd enthält. Zweckmäßigerweise unterzieht man die an Dialdehyd angereicherte, noch ungesättigten Monoaldehyd enthaltene Fraktion wenigstens einer weiteren Auftrennung, wobei man wenigstens eine

an ungesättigtem Monoaldehyd angereicherte Fraktion und eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion erhält. Die an ungesättigtem Monoaldehyd angereicherte Phase wird in die Reaktionszone zurückgeführt und die an Dialdehyd angereicherte Phase wird ausge-
5 schleust.

In einer speziellen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen unter

10 Isolierung der darin gebildeten ungesättigten Monoaldehyde (Enale).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein daher Verfahren, bei dem man

15

(i) eine Verbindung mit wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindung in einer Reaktionszone der Hydroformylierungsreaktion unterwirft,

20 (ii) aus der Reaktionszone einen Austrag entnimmt und in eine an ungesättigten Monoaldehyden angereicherte Fraktion und eine an ungesättigten Monoaldehyden abgereicherte Fraktion auf trennt, und

25 (iii) die gegebenenfalls aufgearbeitete, an ungesättigten Monoaldehyden abgereicherte Fraktion in die Reaktionszone zurück führt.

Das Verfahren kann sowohl kontinuierlich, semikontinuierlich oder
30 diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt ist eine kontinuierliche Verfahrensführung.

In Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man die wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Pnicogenchelat-Liganden der Formel I, wie zuvor beschrieben, enthält um. Bezuglich geeigneter und bevorzugter Hydroformylierungskatalysatoren und Reaktionsbedingungen wird auf das zuvor Gesagte Bezug genommen.

In Schritt (ii) entnimmt man aus der Reaktionszone einen Austrag, der im Wesentlichen unumgesetzte mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen, ungesättigten Monoaldehyd, Dialdehyd und Katalysator enthält. Die Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren abtrennen

und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden. Die Auftrennung des in Schritt (i) erhaltenen Reaktionsgemisches in eine an ungesättigtem Monoaldehyd angereicherte und eine an ungesättigtem Monoaldehyd abgereicherte Fraktion kann 5 mittels üblicher aus dem Stand der Technik bekannter Maßnahmen erfolgen (Schritt ii). Vorzugsweise erfolgt die Abtrennung destillativ, durch Kristallisation oder durch Membranfiltration.

Geeignete Destillationsanlagen umfassen alle dem Fachmann bekannten 10 Destillationsvorrichtungen zur kontinuierlichen oder absatzweisen Auftrennung von flüssigen Stoffgemischen. Des Weiteren sind auch Dünnschichtverdampfer geeignet. Dazu zählen Vorrichtungen, in denen die aufzutrennenden Gemische durch Abrieselnlassen (Fallfilmverdampfer, Rieselkolonne), Zentrifugalkraft oder durch 15 besonders konstruierte Wischer (Wischblattverdampfer, Sambay-Verdampfer, Filmtruder) auf beheizte Flächen verteilt werden.

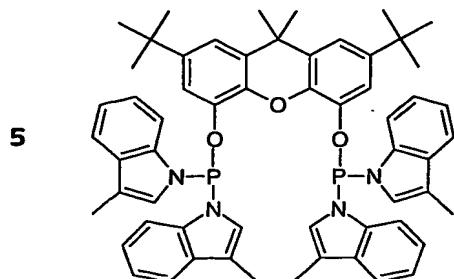
Der Reaktionsaustrag aus der Reaktionszone wird vor einer destillativen Aufarbeitung in der Regel entspannt. Das dabei freige- 20 setzte nicht umgesetzte Synthesegas und nicht umgesetzte Olefine können in die Reaktionszone zurückgeführt werden. Bei der destillativen Auftrennung wird die an ungesättigten Monoaldehyden angereicherte Fraktion im Allgemeinen als Kopfprodukt gewonnen. Die als Sumpfprodukt verbleibende an ungesättigten Monoaldehyden ab- 25 gereicherte Fraktion kann gewünschtenfalls einer weiteren Auftrennung unter Erhalt einer an Katalysator angereicherten Fraktion und einer an Dialdehyd angereicherten Fraktion unterzogen werden. Die an Dialdehyd angereicherte Fraktion kann gewünschtenfalls als weiteres Wertprodukt ausgeschleust werden.

30 Das bei der destillativen Trennung rückgewonnene Substrat sowie das Katalysatorsystem werden in Schritt (iii) wieder in den Reaktor zurückgeführt und erneut der Hydroformylierung unterworfen.

35 Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

40 Es wurde der folgende Ligand eingesetzt:



Ligand B

10

Beispiel 1:
Synthese von Ligand B

15

28,5 g (218 mmol) 3-Methylindol (Skatol) wurden bei Raumtemperatur in etwa 50 ml trockenem Toluol vorgelegt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert (Entfernung von Wasserspuren). Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Der Rückstand wurde anschließend in 700 ml trockenem Toluol unter Argon aufgenommen und auf -65 °C abgekühlt. Anschließend wurden zunächst 14,9 g (109 mmol) PCl_3 und danach langsam 40 g (396 mmol) Triethylamin bei -65 °C zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 16 h am Rückfluss erhitzt. Danach wurden 19,3 g (58 mmol) 4,5-Dihydroxy-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen in 300 ml trockenem Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und die Mischung wurde 16 h am Rückfluss erhitzt. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und einmal mit Toluol nachgewaschen. Nach Einengen der organischen Phasen wurde der Rückstand zweimal aus heißem Ethanol umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum wurden 36,3 g (71 % der Theorie) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^{31}P -NMR (298 K) δ : 105 ppm.

35 Beispiel 2: Hydroformylierung von 1,7-Octadien mit Ligand B

5,0 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (acac = Acetylacetonat) und 181 mg Ligand B (99 ppm Rh = 0,02 mol%, Ligand:Rh = 10:1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 60°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H_2 = 1:1) begast. Nach 30 Minuten wurde entspannt, dann wurden 10 g 1,7-Octadien zugegeben, 20 bar Synthesegas (CO:H_2 = 1:1) aufgepresst und 6 h bei 60°C hydroformyliert. Der Umsatz betrug 98%, die Dialselektivität 84% und die Linearität 98% (beide Doppelbindungen endständig hydroformyliert). Das erhaltene 1,10-Decandial wurde anschließend bei 69 bis 71 °C/1 mbar (nicht geeicht) destilliert.

GC/MS (Ionisation: EI): Molpeak 170.

49

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 298K): δ = 1,05 (breites s, C4, C4', C5, C5', 8H), 1,35 (Quintett, J = 7 Hz, C3, C3', 4H), 2,17 (dt, J = 1,7 Hz und 7,3 Hz, C2, C2', 4H), 9,47 (t, J = 1,7 Hz, C1, C1', 2H).

5 ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 298K) [DEPT-135]: δ = 22,1 (C5, C5', [CH₂]), 29,2 (C4, C4', [CH₂]), 29,3 (C3, C3', [CH₂]), 43,9 (C2, C2', [CH₂]), 202,4 (C1, C1', [CH, CH₃]).

Beispiel 3: Hydroformylierung von 1,7-Octadien

10

5,0 mg Rh(CO)₂acac und 181 mg Ligand B (99 ppm Rh = 0,02 mol%, Ligand:Rh = 10:1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 80°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H₂ = 1:1) begast. Nach 30 Minuten wurde entspannt, dann wurden 10 g 1,7-Octadien zugegeben, 20 bar Synthesegas (CO:H₂ = 1:1) aufgepresst und 6 h bei 80°C hydroformyliert. Der Umsatz betrug 99%, die Diallektivität 34% und die Linearität 96% (beide Doppelbindungen endständig hydroformyliert).

20 Beispiel 4: Hydroformylierung von 1,9-Decadien

5,1 mg Rh(CO)₂acac und 202 mg Ligand B (100 ppm Rh = 0,03 mol%, Ligand:Rh = 11:1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H₂ = 1:1)

25 begast. Nach 30 Minuten wurde auf 60°C abgekühlt, entspannt, dann wurden 10 g 1,9-Decadien zugegeben, 20 bar Synthesegas (CO:H₂ = 1:1) aufgepresst und 8 h bei 60°C hydroformyliert. Der Umsatz betrug 97%, die Diallektivität 92% und die Linearität 98% (beide Doppelbindungen endständig hydroformyliert). Das erhaltene

30 1,12-Dodecandial wurde anschließend bei 130 bis 140 °C/7 bis 10 mbar (nicht geeicht) destilliert.

GC/MS (Ionisation: EI): Molpeak 198.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 298K): δ = 1,06 (breites s, C4, C4', C5, C5', C6, C6', 12H), 1,38 (Quintett, J = 7,1 Hz, C3, C3', 4H),

35 2,18 (dt, J = 1,7 Hz und 7,3 Hz, C2, C2', 4H), 9,50 (t, J = 1,7 Hz, C1, C1', 2H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 298K) [DEPT-135] δ = 22,18 (C6, C6', [CH₂]), 29,27 (C5, C5', [CH₂]), 29,47 (C4, C4', [CH₂]), 29,48 (C3, C3', [CH₂]), 43,92 (C2, C2', [CH₂]), 202,41 (C1, C1', [CH, CH₃]).

40

Beispiel 5: Reaktionskinetik: Bildung von Undec-10-en-1-al bei der Hydroformylierung von 1,9-Decadien

5,1 mg Rh(CO)₂acac und 202 mg Ligand B (100 ppm Rh, Ligand:Rh = 11:1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H₂ = 1:1) begast. Nach 30 Minuten wurde auf 60°C abgekühlt, entspannt, dann wurden

50

10 g 1,9-Decadien zugegeben, 20 bar Synthesegas (CO:H₂ = 1:1) auf-
gepresst und bei 60°C hydroformyliert. Es wurden nach verschiede-
nen Zeiten Proben entnommen und analysiert. Das Intermediat wurde
zusätzlich durch GC-MS identifiziert. Figur 1 zeigt eine graphi-
5 sche Darstellung des Beispiels 5.

10

15

20

25

30

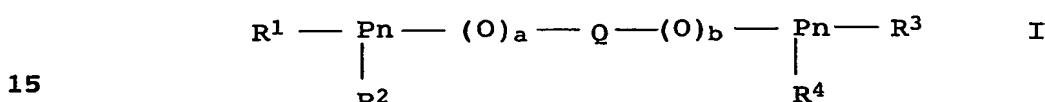
35

40

45

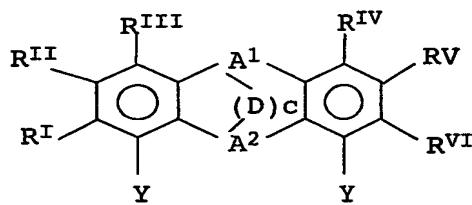
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dialdehyden und/oder ethylenisch ungesättigten Monoaldehyden durch Umsetzung wenigstens einer Verbindung mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden umfasst, der ausgewählt ist unter Pnico-
5 genchelatverbindungen der allgemeinen Formel I,
10



15 worin

Q eine Brückengruppe der Formel



20

ist,

25 worin

30

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, $\text{SiR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}$, NR^{c} oder $\text{CR}^{\text{d}}\text{R}^{\text{e}}$ stehen, wobei

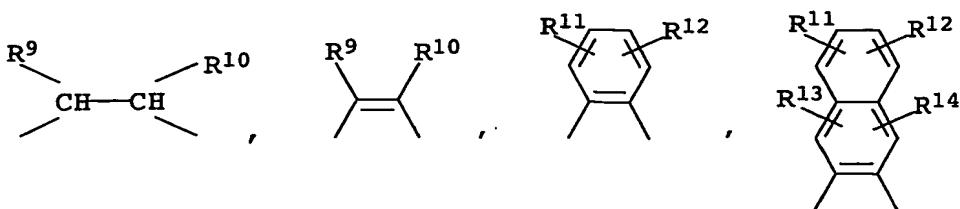
35 $\text{R}^{\text{a}}, \text{R}^{\text{b}}$ und R^{c} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

40 R^{d} und R^{e} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^{d} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{d} oder die Gruppe R^{e} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{e} eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

45 D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen

45

5



ist, in denen

10 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - bis C_4 -Alkylenbrücke verbunden sind,

15 R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, $COOH$, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Acyl oder Nitro stehen,

20 c 0 oder 1 ist,

Y eine chemische Bindung darstellt,

25 R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Alkylen- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_xR^f$, $(CH_2N(E^1))_xR^f$, $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

30 worin

35 R^f , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

40 X^- für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,

45 oder

zwei benachbarte Reste, ausgewählt unter R^I , R^{II} , R^{III} ,
 R^{IV} , R^V und R^{VI} zusammen mit zwei benachbarten Kohlen-
stoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind,
für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 wei-
teren Ringen stehen,
5

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

10 Pn für ein Pnicogenatom ausgewählt aus den Elementen
Phosphor, Arsen oder Antimon steht,

und

15 R^I , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetarylloxy,
Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy,
Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder eine
NE¹E²-Gruppe stehen, mit der Maßgabe, dass R^I und R^3 über
das Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyr-
rolgruppen sind

20 oder worin R^I gemeinsam mit R^2 und/oder R^3 gemeinsam mit
 R^4 eine zweibindige Gruppe E der Formel

Py-I-W

25 bildet, worin

30 Py eine Pyrrolgruppe ist, die über das pyrrolische
Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebunden ist,
I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b,
NR^c, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkylen
oder CR^hRⁱ steht,

35 W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl
oder Hetarylloxy steht,

und

40 R^h und Rⁱ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl,
Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl ste-
hen,

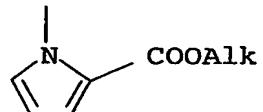
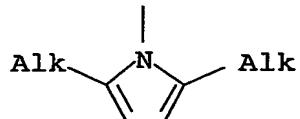
45 oder worin R^I gemeinsam mit R² und/oder R³ gemeinsam mit
R⁴ eine über die Stickstoffatome an das Pnicogenatom Pn
gebundene Bispyrrolgruppe der Formel

54
Py-I-Py

bildet.

5 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man wenigstens einen Liganden der Formel I einsetzt, in dem die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formeln I.a bis I.k

10

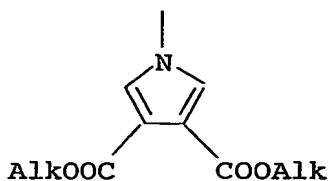
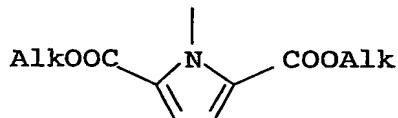


15

(I.a)

(I.b)

20

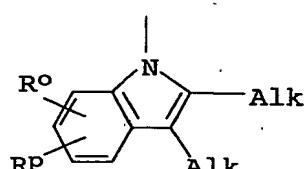
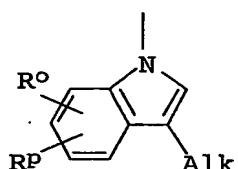
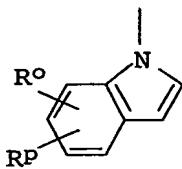


(I.c)

(I.d)

25

30



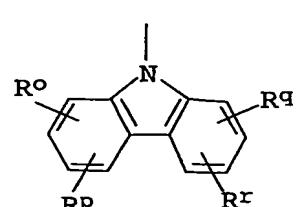
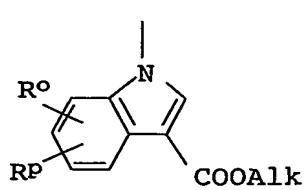
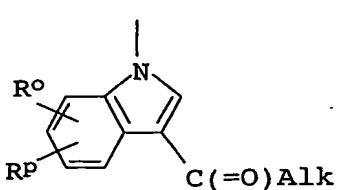
(I.e)

(I.f)

(I.g)

35

40



(I.h)

(I.i)

(I.k)

45

worin

Alk eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist und

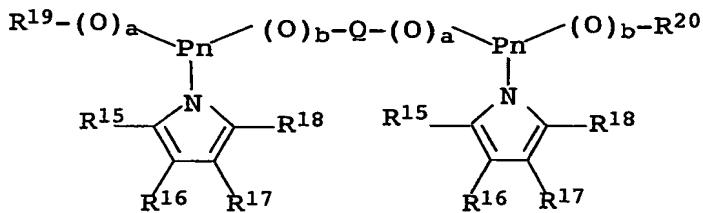
R^o, R^p, R^q und R^r unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder Carboxyl stehen.

5 3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man wenigstens einen Liganden der Formel I einsetzt, in dem die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für eine 3-Alkylindolylgruppe, bevorzugt eine 3-Methylindolylgruppe, stehen.

10 4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Pnicogenchelatverbindung der Formel I ausgewählt ist unter Pnicogenchelatverbindung der allgemeinen Formel II,

15

20



(II)

25

worin

R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, W'COOR^k, W'COO⁻M⁺, W'(SO₃)R^k, W'(SO₃)⁻M⁺, W'PO₃(R^k)(R^l), W'(PO₃)²⁻(M⁺)₂, W'NE⁴E⁵, W'(NE⁴E⁵E⁶)⁺X⁻, W'OR^k, W'SR^k, (CHR^lCH₂O)_yR^k, (CH₂NE⁴)_yR^k, (CH₂CH₂NE⁴)_yR^k, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

30

worin

35

W' für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

40

R^k, E⁴, E⁵, E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^l für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

45

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

56

X- für ein Anionäquivalent steht und

Y für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

5 wobei jeweils zwei benachbarte Reste R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

10 mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ oder R¹⁸ nicht für Wasserstoff steht, und dass R¹⁹ und R²⁰ nicht mit einander verknüpft sind,

15 R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, oder R¹⁹ gemeinsam mit R¹⁵ oder R¹⁶ und/oder R¹⁹ gemeinsam mit R¹⁷ oder R¹⁸ für eine zweibindige Gruppe

-I-W-

20

stehen, worin

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkylen, bevorzugt CR^hRi, steht, worin R^a, R^b, R^c, R^h und Rⁱ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen und

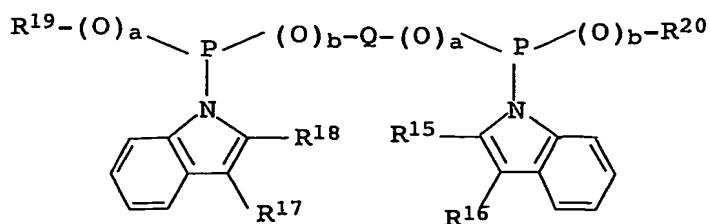
W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht.

30

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pnicogenchelatverbindung der Formel I für eine Pnicogenchelatverbindung der allgemeinen Formel II.1 bis II.3 steht,

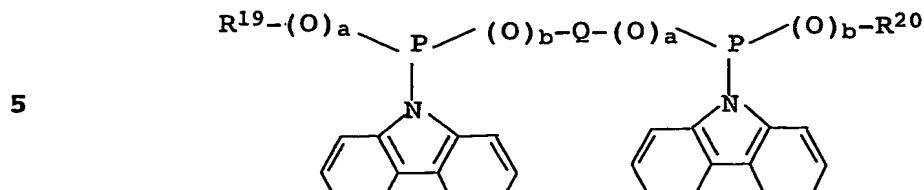
35

40

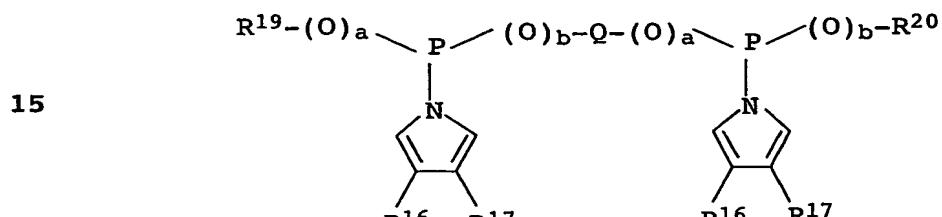


(II.1)

45



10 (II.2)



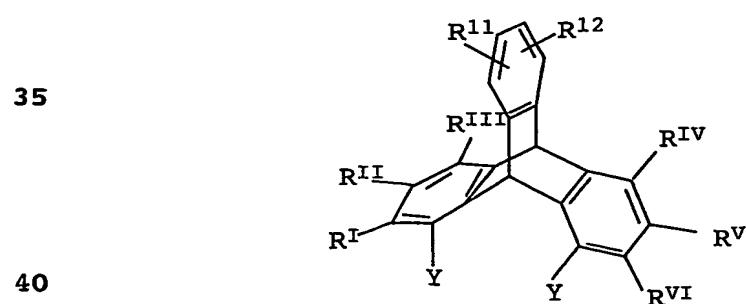
20 (II.3)

worin

25 R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , Q , a und b die in Anspruch 4 angegebenen
Bedeutungen besitzen, wobei in der Formel II.3 wenigstens
einer der Reste R^{16} oder R^{17} nicht für Wasserstoff steht,

30 R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocy-
cloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

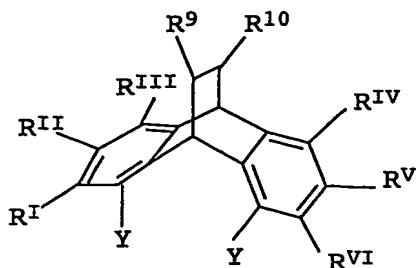
35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die
Brückengruppe Q für eine Triptycendiyl-Gruppe der Formel



40 oder der Formel

58

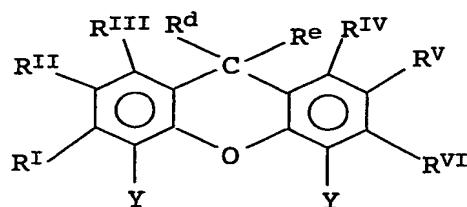
5



10 steht, in denen R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} , R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Brückengruppe Q für eine Xanthendiyl-
15 Gruppe der Formel

20



25 steht, in der R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocyloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

30 8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man in der Reaktionsmischung ein molares Verhältnis von Ligand zu Metall der VIII. Nebengruppe von 1:1 bis 1000:1 einstellt.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 80 °C durchführt.

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man als Verbindung mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen ein α, ω -Diolefin einsetzt.
40

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (i) eine Verbindung mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in einer Reaktionszone der Hydroformylierungsreaktion unterwirft,
- 5 (ii) aus der Reaktionszone einen Austrag entnimmt und in eine an ungesättigten Monoaldehyden angereicherte Fraktion und eine an ungesättigten Monoaldehyden abgereicherte Fraktion auftrennt, und
- 10 (iii) die gegebenenfalls aufgearbeitete, an ungesättigten Monoaldehyden abgereicherte Fraktion in die Reaktionszone zurückführt.

15

20

25

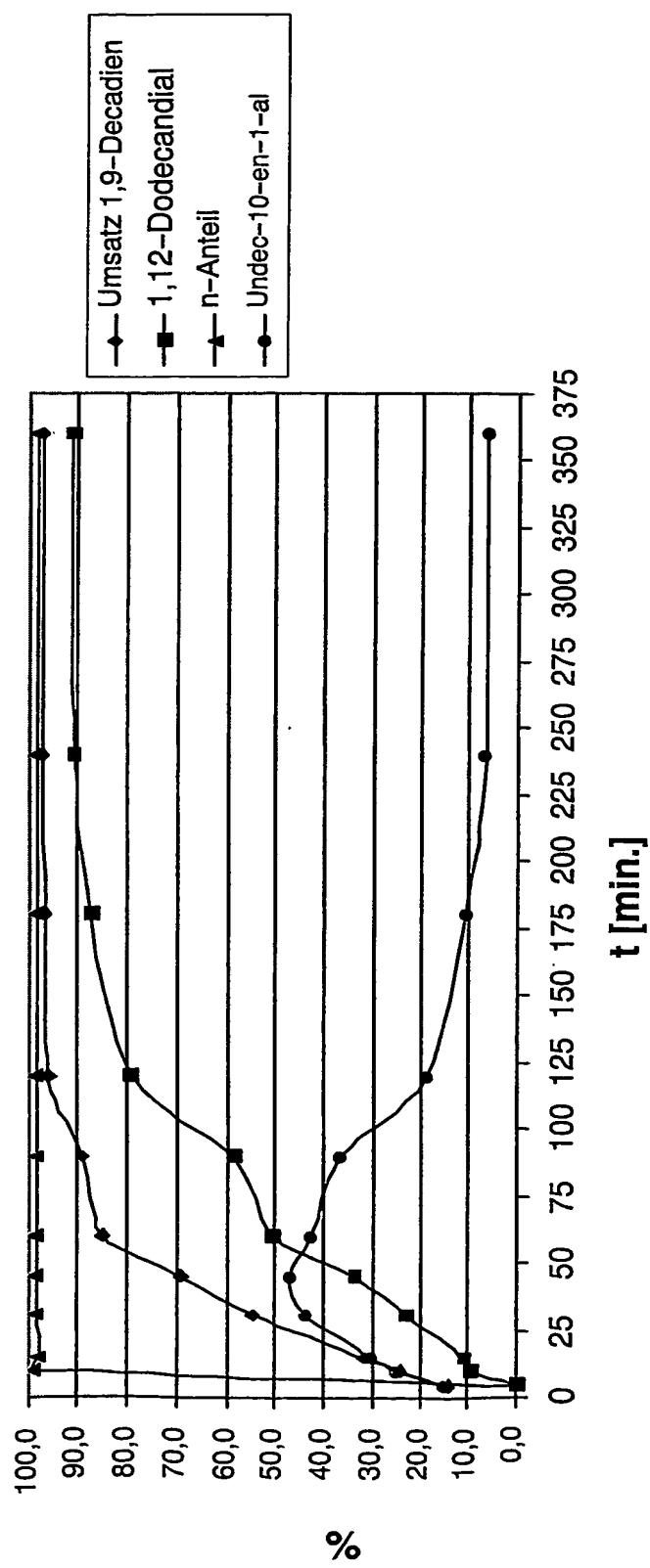
30

35

40

45

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 010166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/50 C07C47/21 C07C47/12 C07F9/6558

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| P, X | WO 02 083695 A (BASF AG) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application the whole document --- | 1-10 |
| P, X | DE 102 39 134 A (BASF AG) 23 January 2003 (2003-01-23) claims --- | 1-7 |
| P, X | WO 03 066642 A (BASF AG) 14 August 2003 (2003-08-14) page 29 -page 31; claims 1-6 --- | 1-4,8-10 |
| P, X | WO 03 062251 A (BASF AG) 31 July 2003 (2003-07-31) examples 45,47-52 --- | 1-3,5,7 -/- |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2003

Date of mailing of the international search report

17/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 10166

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| P, Y | WO 03 018192 A (BASF AG) 6 March 2003 (2003-03-06) cited in the application page 57 -page 58; claims ---- | 1-10 |
| Y | WO 01 58589 A (BASF AG) 16 August 2001 (2001-08-16) cited in the application page 26, line 25 - line 26; claims ---- | 1-10 |
| A | US 5 710 344 A (BURKE PATRICK M ET AL) 20 January 1998 (1998-01-20) cited in the application claim 1; example 23 ----- | 1,2 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP/10166

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----|------------------|
| WO 02083695 | A 24-10-2002 | WO 02083695 | A1 | 24-10-2002 |
| | | WO 03018192 | A2 | 06-03-2003 |
| DE 10239134 | A 23-01-2003 | DE 10239134 | A1 | 23-01-2003 |
| WO 03066642 | A 14-08-2003 | DE 10205361 | A1 | 21-08-2003 |
| | | WO 03066642 | A1 | 14-08-2003 |
| WO 03062251 | A 31-07-2003 | DE 10202838 | A1 | 07-08-2003 |
| | | WO 03062171 | A2 | 31-07-2003 |
| | | WO 03062251 | A1 | 31-07-2003 |
| WO 03018192 | A 06-03-2003 | WO 02083695 | A1 | 24-10-2002 |
| | | WO 03018192 | A2 | 06-03-2003 |
| WO 0158589 | A 16-08-2001 | DE 10005794 | A1 | 16-08-2001 |
| | | DE 10052462 | A1 | 02-05-2002 |
| | | AU 3546101 | A | 20-08-2001 |
| | | BR 0108254 | A | 05-03-2003 |
| | | CA 2399431 | A1 | 16-08-2001 |
| | | CN 1398200 | T | 19-02-2003 |
| | | WO 0158589 | A1 | 16-08-2001 |
| | | EP 1257361 | A1 | 20-11-2002 |
| | | JP 2003526638 | T | 09-09-2003 |
| | | US 2003055253 | A1 | 20-03-2003 |
| US 5710344 | A 20-01-1998 | CN 1236353 | A | 24-11-1999 |
| | | DE 69705858 | D1 | 30-08-2001 |
| | | DE 69705858 | T2 | 11-04-2002 |
| | | EP 0937022 | A1 | 25-08-1999 |
| | | JP 2001503426 | T | 13-03-2001 |
| | | WO 9819985 | A1 | 14-05-1998 |

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 10166

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C45/50 C07C47/21 C07C47/12 C07F9/6558

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| P, X | WO 02 083695 A (BASF AG) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- | 1-10 |
| P, X | DE 102 39 134 A (BASF AG) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Ansprüche --- | 1-7 |
| P, X | WO 03 066642 A (BASF AG) 14. August 2003 (2003-08-14) Seite 29 -Seite 31; Ansprüche 1-6 --- | 1-4, 8-10 |
| P, X | WO 03 062251 A (BASF AG) 31. Juli 2003 (2003-07-31) Beispiele 45, 47-52 --- | 1-3, 5, 7 -/- |

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche | Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts |
| 10. November 2003 | 17/11/2003 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Bonnevalle, E |

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 10166

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENEN UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| P, Y | WO 03 018192 A (BASF AG) 6. März 2003 (2003-03-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 57 -Seite 58; Ansprüche --- | 1-10 |
| Y | WO 01 58589 A (BASF AG) 16. August 2001 (2001-08-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 26, Zeile 25 - Zeile 26; Ansprüche --- | 1-10 |
| A | US 5 710 344 A (BURKE PATRICK M ET AL) 20. Januar 1998 (1998-01-20) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 23 ----- | 1,2 |

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 10166

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|----|--------------------------------|--|----------------------------|
| WO 02083695 | A | 24-10-2002 | WO | 02083695 A1 | | 24-10-2002 |
| | | | WO | 03018192 A2 | | 06-03-2003 |
| DE 10239134 | A | 23-01-2003 | DE | 10239134 A1 | | 23-01-2003 |
| WO 03066642 | A | 14-08-2003 | DE | 10205361 A1 | | 21-08-2003 |
| | | | WO | 03066642 A1 | | 14-08-2003 |
| WO 03062251 | A | 31-07-2003 | DE | 10202838 A1 | | 07-08-2003 |
| | | | WO | 03062171 A2 | | 31-07-2003 |
| | | | WO | 03062251 A1 | | 31-07-2003 |
| WO 03018192 | A | 06-03-2003 | WO | 02083695 A1 | | 24-10-2002 |
| | | | WO | 03018192 A2 | | 06-03-2003 |
| WO 0158589 | A | 16-08-2001 | DE | 10005794 A1 | | 16-08-2001 |
| | | | DE | 10052462 A1 | | 02-05-2002 |
| | | | AU | 3546101 A | | 20-08-2001 |
| | | | BR | 0108254 A | | 05-03-2003 |
| | | | CA | 2399431 A1 | | 16-08-2001 |
| | | | CN | 1398200 T | | 19-02-2003 |
| | | | WO | 0158589 A1 | | 16-08-2001 |
| | | | EP | 1257361 A1 | | 20-11-2002 |
| | | | JP | 2003526638 T | | 09-09-2003 |
| | | | US | 2003055253 A1 | | 20-03-2003 |
| US 5710344 | A | 20-01-1998 | CN | 1236353 A | | 24-11-1999 |
| | | | DE | 69705858 D1 | | 30-08-2001 |
| | | | DE | 69705858 T2 | | 11-04-2002 |
| | | | EP | 0937022 A1 | | 25-08-1999 |
| | | | JP | 2001503426 T | | 13-03-2001 |
| | | | WO | 9819985 A1 | | 14-05-1998 |

Abstract

A description is given of a process for preparing dialdehydes
5 and/or ethylenically unsaturated monoaldehydes by reacting at
least one compound having at least two ethylenically unsaturated
double bonds with carbon monoxide and hydrogen in the presence of
a hydroformylation catalyst comprising at least one complex of a
metal of transition group VIII with at least one chelating
10 pnicogen ligand.

15

20

25

30

35

40

45